

CARBON-CONTAINING ALUMINUM NITRIDE SINTERED COMPACT

Patent Number: JP2001146476
Publication date: 2001-05-29
Inventor(s): ITO YASUTAKA; HIRAMATSU YASUJI
Applicant(s):: IBIDEN CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2001146476 (JP01146476)
Application JP19990355551 19991215
Priority Number(s):
IPC Classification: C04B35/581 ; H05B3/14 ; H05B3/20
EC Classification:
Equivalents: JP3228922B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aluminum nitride substrate sintered compact capable of securing at least $\geq 108 \Omega \cdot \text{cm}$ volume resistivity at a high temperature and $\geq 60 \text{ W}$ heat conductivity at a high temperature and guaranteeing opacifying properties, a large irradiation calorie and measurement accuracy by a thermoviewer.

SOLUTION: This aluminum nitride sintered compact contains both carbon in which a peak can not be detected in an X-ray diffraction chart or is equal to or lower than the detection limit and a carbon in which a peak can be detected in a matrix composed of aluminum nitride.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

[TITLE OF THE INVENTION]

CARBON-CONTAINING ALUMINUM NITRIDE SINTERED BODY

[Scope of Claims for Patent]

[Claim 1] A carbon-containing aluminum nitride sintered body
5 comprising both of:

carbon whose peak cannot be detected on its X-ray
diffraction chart or whose peak is below its detection limit
thereon; and

carbon whose peak can be detected thereon,
10 in a matrix made of aluminum nitride.

[Claim 2] The carbon-containing aluminum nitride sintered body
according to claim 1,

wherein:

said carbon whose peak cannot be detected on its X-ray
15 diffraction chart or whose peak is below its detection limit
thereon, is either amorphous carbon or carbon forming solid
solution in the phase of aluminum nitride crystal; and
said carbon whose peak can be detected thereon is crystalline
carbon.

20 [Claim 3] The carbon-containing aluminum nitride sintered body
according to claim 1 or 2, comprising both of:

crystalline carbon and amorphous carbon.

[Claim 4] The carbon-containing aluminum nitride sintered body
according to any of claims 1 to 3, wherein the content of the
25 total of said carbon is from 200 to 5000 ppm.

[Claim 5] The carbon-containing aluminum nitride sintered body
according to claims 1,

wherein:

said matrix comprises a sintering aid comprising at least
30 one of alkali metal oxides, alkali earth metal oxides and rare
element oxides.

[Claim 6] The carbon-containing aluminum nitride sintered body
according to any of claims 1 to 5, wherein the brightness defined
in JIS Z 8721 is N4 or less.

35 [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to an aluminum nitride sintered body used as a material which constitutes a hot plate, an electric static chuck, a wafer prober, a susceptor and the like mainly in the semiconductor industry; and suggests particularly a carbon-containing aluminum nitride sintered body superior in capability of covering up an electrode pattern and so on, volume resistivity at high temperature, and accuracy of temperature-measurement with a thermoviewer.

[0002]

[Prior Art]

Hitherto, a heater, a wafer prober or the like, using a metal base material such as stainless steel or aluminum alloy, has been used in semiconductor producing or examining devices comprising an etching device, a chemical vapor deposition device and the like. However, a heater made of a metal has problems that its temperature controllability is poor and its thickness also becomes thick so that the heater is heavy and bulky. The heater also has a problem that corrosion resistance against corrosive gas is poor.

[0003]

To solve these problems, JP Kokai Hei 11-40330 suggests a heater wherein a ceramic such as aluminum nitride is used instead of a metal. However, aluminum nitride itself, which is a base material constituting this heater, is generally white or light gray; therefore, it is not preferred for the use of a heater or a susceptor. Whereas, color of black has a larger radiant heat amount, therefore it is suitable for such a kind use. Color of black is particularly preferred for a wafer prober or an electrostatic chuck since it has a high capability of covering up an electrode pattern. Furthermore, when the surface temperature of a heater is measured with a thermoviewer (surface thermometer), in the case of the substrate being white or light gray, the amount of radiant heat thereof does not become constant

so that accurate measurement of the temperature has been impossible.

[0004]

5 In inventions in the prior art which are disclosed in JP Kokai Hei 9-48668 and the like, which are developed to comply with such a demand, is suggested a ceramic base material to which, crystalline carbon whose peak is detected at a position of 44 to 45° in its X-ray diffraction chart, is added.

[0005]

10 [Subject which the Invention is to Solve]

However, the ceramic base material in the prior art, to which such crystalline carbon (graphite) is added, has a problem that its volume resistivity at high temperature, for example, at a high temperature range of 500 °C drops below $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Further, aluminum nitride itself has a problem that thermal conductivity drops at high temperature, which also needs to be solved.

[0006]

20 An objective of the present invention is to: solve the problems which the above-mentioned prior art embraces; and provide an aluminum nitride sintered body wherein: its volume resistivity thereof at a high temperature, particularly at about 500 °C, can be kept at $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ or more at least, further the thermal conductivity at high temperature can be made to 60 W/m·K or more; and covering-up capability, a large radiant heat amount, and measurement accuracy with a thermoviewer can be assured. And another objective of the present invention is to provide a ceramic substrate useful for a hot plate, an electrostatic chuck, a wafer prober or a susceptor.

30 [0007]

[Means for Solving the Problems]

The present invention relates to an aluminum nitride sintered body which has been developed to meet the above-mentioned demands, particularly to a carbon-containing aluminum nitride sintered body comprising both of: carbon whose

peak cannot be detected on its X-ray diffraction chart or whose peak is below its detection limit thereon; in a matrix made of aluminum nitride.

[0008]

5 Incidentally, in the present invention, an embodiment which comprises the amorphous carbon and the crystalline carbon is desirable, and the content of the total of the carbon is desirably from 200 to 5000 ppm. Further, desirably to make the carbon-containing aluminum nitride sintered body which contains
10 at least one of an alkali metal oxide in the matrix, an alkali earth metal oxide, and a rare earth oxide, and their brightness defined in JIS Z 8721 is desirably N4 or less.

[0009]

[Embodiment of carrying out the Invention]

15 Research by the inventors demonstrated that: regarding a ceramic substrate comprising an aluminum nitride sintered body containing carbon whose peak is detected at positions where the diffraction angle 2θ is 10 to 90° , particularly 2θ is 44 to 45° on its X ray diffraction chart, its volume resistivity at a high
20 temperature (500°C) is lowered to $0.5 \times 10^7 \Omega\cdot\text{cm}$, therefore a short circuit is caused between heating element patterns or between electrode patterns thereof when the ceramic substrate is heated.

[0010]

25 The reason for this can be considered as follows, since: the volume resistivity of an aluminum nitride sintered body is lowered at high temperature; and crystalline carbon has a crystal structure similar to metal crystal, and has a large electric conductivity at high temperature, these two properties act
30 synergistically to result in the above-mentioned short circuit.

[0011]

 The inventors continued to make further investigations on this fact. As a result, it has been found that in order to lower the electric conductivity of a carbon-containing sintered
35 body at high temperature, there should be used the state of:

carbon whose crystallinity is lowered; or carbon forming solid solution in the crystal phase: that is, carbon whose peak is not detected on the X-ray diffraction chart.

[0012]

5 The wording "carbon whose peak cannot be detected on the X-ray diffraction chart" means that no peak of carbon can be detected at positions 2θ is 10 to 90° , particularly 44 to 45° . The reason why the wording is defined as above is as follows: since carbon can have various crystal systems, as disclosed in
10 JP Kokai Hei 9-48668, not only a peak which shows its appearance at a position where the diffraction angle 2θ is 44 to 45° but also crystal of carbon whose peak shows its appearance at positions where the diffraction angle 2θ is 10 to 90° must be considered (reference to FIGs.3,4).

15 [0013]

 It is not preferred that halo, as well as the peak, shows its appearance on the X-ray diffraction chart. The amorphous body usually has a gentle slope, called halo, near positions where 2θ is 15 to 40° , therefore, the fact that such halo shows
20 its appearance means that amorphous carbon has been making an invasion into the phase of aluminum nitride crystal. As a result, the crystallinity of aluminum nitride is lowered, and also the sinterability thereof is hindered so that the brightness becomes high. Moreover, the strength at high temperature is lowered.

25 [0014]

 Specific examples of the method for preparing carbon whose peak cannot be detected on the X-ray diffraction chart include:
(1) a method of forming solid-solution of carbon in the phase of aluminum nitride crystal not to cause any X-ray diffraction
30 peak resulting from carbon crystal to show its appearance; and
(2) a method of using amorphous carbon.

[0015]

 Among these methods, the method (2) of using amorphous carbon is preferred. The reason for this is that: if carbon
35 is forming solid-solution in aluminum nitride, defects are

generated in the crystal so that the strength at high temperature is lowered.

[0016]

JP Kokai Hei 9-48668 describes a phenomenon that
5 crystalline carbon forms solid-solution in aluminum nitride when
heated at a temperature of 1850°C so that the X-ray diffraction
peak disappears. However, though, in JP Kokai Hei 9-48668, a
product wherein the X-ray diffraction peak is present at 44 to
45° is recognized as the invention, the publication neither
10 describes nor suggests the idea that makes to have both of carbon
whose peak can be detected on the X-ray diffraction chart and
carbon whose peak cannot be detected thereon as the present
invention. Therefore, the novelty and inventive step of the
present invention can never be rejected by the description of
15 JP Kokai Hei 9-48668.

[0017]

However, in the case that amorphous carbon is added to
the aluminum nitride, a problem that thermal conductivity of
the ceramic substrate at high temperature drops caused. This
20 would be because amorphous carbon is interposed in the interface
between grains to become a barrier which blocks the conduction
of heat. Thus, in the case that the inventors add amorphous
carbon therein, the inventors make the amorphous carbon and,
crystalline carbon: having a crystal structure similar to metal
25 crystal; and having a thermal conductivity which is not easily
lowered at high temperature, to coexist.

[0018]

It has been found that if two kinds of the carbon are
comprised therein in this way, the volume resistivity at high
30 temperature can be made to at least $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ or more and the
thermal conductivity at high temperature can be made to 60 W/m·
K or more, thereby overcoming the problem which occurs when
amorphous carbon alone is added.

[0019]

35 The blend ratio of carbon whose peak cannot be detected

on its X-ray diffraction chart or whose peak is below its detection limit thereon to carbon whose peak can be detected thereon is adjusted within the range of, preferably from 1/200 to 200/1, more preferably from 1/100 to 100/1 if possible.

5 [0020]

The ratio of two kinds of the carbon is measured by laser Raman spectroscopy. In the laser Raman spectroscopy, the peak of crystalline carbon and the peak of amorphous carbon show their appearances separately. Therefore, the blend ratio can be understood from the ratio between the heights of the two peaks. However, the total amount of the added amounts of the two kinds of carbon is desirably set to 200 to 5000 ppm. If the total amount is below 200 ppm, it cannot be said that the resultant aluminum nitride sintered body is black, and the sintered body has a brightness over N4. On the other hand, if the added amount is over 5000 ppm, the sinterability of the aluminum nitride becomes poor. Particularly, the added amount of the two kinds of carbon is desirably set to 200 to 2000 ppm.

[0021]

20 In the present invention, the aluminum nitride sintered body constituting the matrix desirably comprises a sintering aid. As the sintering aid, an alkali metal oxide, an alkali earth metal oxide or a rare earth oxide can be used. Among these sintering aids, CaO, Y₂O₃, Na₂O, Li₂O and Rb₂O₃ are particularly preferred. The content thereof is desirably from 0.1 to 10 % by weight.

[0022]

30 In the aluminum nitride sintered body of the present invention, its brightness defined in JIS Z 8721 is desirably N4 or less. This is because the sintered body having such a brightness is superior in radiant heat amount and covering-up ability. Also, with such sintered body, it becomes possible to measure the surface temperature accurately with a thermoviewer.

35 [0023]

The brightness N is defined as follows: the brightness of ideal black is made to 0; that of ideal white is made to 10; respective colors are divided into 10 parts in the manner that the brightness of the respective colors is recognized stepwise
5 between the brightness of black and that of white at equal intensity intervals; and the resultant parts are indicated by symbols N0 to N10, respectively. Actual brightness is measured by comparison with color chips corresponding to N0 to N10. One place of decimals in this case is made to 0 or 5.

10 [0024]

An electrostatic electrode for electrostatic chuck comprised of conductive metal or a conductive ceramic may be embedded in the aluminum nitride sintered body of the present invention. FIG. 5(a) is a vertical sectional view which
15 schematically illustrates an electrostatic chuck, and FIG. 5(b) is a sectional view taken along A-A line of the electrostatic chuck illustrated in FIG. 5(a). In this electrostatic chuck 20, chuck positive and negative electrode layers 22,23 are embedded in an aluminum nitride substrate 3. A ceramic
20 dielectric film 40 is formed on the electrodes. Resistance heating elements 11 are disposed inside the aluminum nitride substrate 3 so that a silicon wafer 9 can be heated. If necessary, RF electrodes may be embedded in the aluminum nitride 3.
[0025]

25 Further, as shown in (b), the electrostatic chuck 20 is usually formed in a circular form as is viewed from the above. The chuck positive electrostatic layer 22 composed of a semicircular part 22a and a comb-teeth-shaped part 22b shown in Fig.5 inside of the aluminum nitride substrate 21, and the
30 chuck negative electrostatic layer 23 composed of a semicircular part 23a and a comb-teeth-shaped part 23b are arranged oppositely to each other inside the ceramic substrate so that the comb-teeth-shaped parts 22b and 23b cross each other.
[0026]

35 When this electrostatic chuck is used, the positive side

and the negative side of a DC power source are connected to the chuck positive electrostatic layer 22 and chuck negative electrostatic layer 23, respectively. In this way, the silicon wafer put on this electrostatic chuck is electrostatically adsorbed.
[0027]

FIGs. 6, 7 are horizontal sectional views, each of which schematically shows electrostatic electrodes in a different electrostatic chuck. In an electrostatic chuck 70 shown in FIG. 6, a chuck positive electrostatic layer 72 and a chuck negative electrostatic layer 73, each of which are in a semicircular form are formed inside an aluminum nitride substrate 71. In an electrostatic chuck 80 shown in FIG. 7, chuck positive electrostatic layers 82a, 82b and chuck negative electrostatic layers 83a, 83b, each of which has a shape obtained by dividing a circle into 4 parts, are formed inside an aluminum nitride substrate 81. The two chuck positive electrostatic layers 82a, 82b and the two chuck negative electrostatic layers 83a, 83b are formed to cross. In the case that an electrode having such a form that an electrode having a circular shape and the like shape is divided is formed, the number of divided pieces is not particularly limited and may be 5 or more. Its shape is not limited to a fan-shape.
[0028]

The following will describe one example of a process for producing the above-mentioned aluminum nitride sintered body of the present invention.

(1) First, amorphous carbon is produced. For example, a hydrocarbon consisting only of C, H and O, preferably a saccharide (sucrose or cellulose) is fired at a temperature of 300 to 500 °C in air, so as to produce pure amorphous carbon. On the other hand, as the crystalline carbon, ordinary graphite or carbon black may be used.
[0029]

(2) Next, the above-mentioned carbon is mixed with aluminum

nitride powder, which will be a matrix component. About the size of the mixed powder, the average particle diameter thereof is preferably as small as about 0.1 to 5 μm . This is because the sinterability thereof is improved as the size thereof is finer. The added amount of the carbon is decided under consideration of the lost amount at the time of firing. In the case that an aluminum nitride substrate and the like is produced, a sintering aid, such as yttrium oxide (yttria: Y_2O_3), may be added to the above-mentioned mixture.

10 [0030]

Instead of the above-mentioned steps (1), (2), it is allowable to adopt the following steps: aluminum nitride powder, a binder, a saccharide and a solvent are mixed to produce green sheets; the green sheets are laminated; and the lamination of the green sheets is pre-fired at a temperature of 300 to 500 $^{\circ}\text{C}$ to make the saccharide into amorphous carbon. In this case, both of the saccharide and amorphous carbon may be added. As the solvent, α -terpineol, glycol and the like may be used.

15 [0031]

20 (3) Next, a formed body obtained by putting the resultant powder mixture into a mold, or a lamination of the green sheets (each of which is pre-fired) is heated and pressed at a temperature of 1700 to 1900 $^{\circ}\text{C}$ and at a pressure of 80 to 200 kg/cm^2 in the atmosphere of an inert gas such as argon or nitrogen, so as to be sintered.

25

[0032]

At the time of putting the powder mixture into the mold, by embedding a metal plate (foil), a metal wire and the like, which will be heating elements, in the powder mixture; or by forming a conductor containing paste layer, which will be heating elements, on one green sheet out of the laminated green sheets, a ceramic heater having therein the aluminum nitride sintered body of the present invention can be produced. After producing a sintered body, by: forming a conductor containing paste layer on the surface (bottom surface) thereof; and firing the product,

30

35

heating elements can be formed on the bottom surface.

[0033]

Furthermore, by: embedding metal plates (foils) and the like in the formed body; or forming a conductor containing paste
5 layer on the green sheet, so as to have shapes of heating elements or electrodes such as electrostatic chucks, at the time of producing the ceramic heater, a hot plate, an electrostatic chuck, a wafer prober, a susceptor and the like can be produced.

[0034]

10 The conductor containing paste for producing various electrodes or heating elements is not particularly limited, and is preferably a paste comprising not only metal particles or a conductive ceramic for keeping electric conductivity but also a resin, a solvent, a thickener and so on.

15 [0035]

The metal particles are preferably made of, for example, a noble metal (gold, silver, platinum and palladium), lead, tungsten, molybdenum, nickel and the like. These may be used alone or in combination of two or more. These metals are not
20 relatively easily oxidized and have a sufficiently large conductivity. They have a sufficient resistance value for generating heat. Examples of the conductive ceramic include carbides of tungsten and molybdenum and the like. These may be used alone or in combination of two or more.

25 [0036]

The particle diameter of these metal particles or the conductive ceramic is preferably 0.1 to 100 μm . If the particle diameter is too fine, that is, below 0.1 μm , they are easily oxidized. On the other hand, if the particle diameter is over
30 100 μm , they are not easily sintered so that the resistance value becomes large.

[0037]

The shape of the metal particles may be spherical or scaly. When these metal particles are used, they may be a mixture of
35 spherical particles and scaly particles. In the case that the

metal particles are scaly or a mixture of spherical particles and scaly particles, metal oxides between the metal particles are easily retained and adhesiveness between the heating elements and the nitride ceramic and the like is made sure. Moreover, 5 the resistance value can be made large. Thus, this case is profitable.

[0038]

Examples of the resin used in the conductor containing paste include epoxy resins, phenol resins and the like. Examples 10 of the solvent are isopropyl alcohol and the like. Examples of the thickener are cellulose and the like.

[0039]

When the conductor containing paste for the heating elements is formed on the surface of the sintered body, it is 15 desired to add a metal oxide besides the metal particles to the conductor containing paste and sinter the metal particles and the metal oxide. By sintering the metal oxide together with the metal particles in this way, the aluminum nitride sintered body can be closely adhered to the metal particles.

20 [0040]

The reason why the adhesiveness to the aluminum nitride sintered body by mixing the metal oxide is improved is unclear, but would be based on the following. The surface of the metal particles and the surface of the aluminum nitride sintered body 25 are slightly oxidized so that an oxidized film is formed thereon. Pieces of these oxidized films are sintered and integrated with each other through the metal oxide so that the metal particles and the nitride ceramic are closely adhered to each other.

[0041]

30 A preferred example of the metal oxide is at least one selected from the group consisting of lead oxide, zinc oxide, silica, boron oxide (B_2O_3), alumina, yttria, and titania.

[0042]

35 These oxides make it possible to improve adhesiveness between the metal particles and the nitride ceramic without

increasing the resistance value of the heating elements.
[0043]

When the total amount of the metal oxides is set to 100 parts by weight, the weight ratio of lead oxide, zinc oxide,
5 silica, boron oxide (B_2O_3), alumina, yttria and titania is as follows: lead oxide: 1 to 10, silica: 1 to 30, boron oxide: 5 to 50, zinc oxide: 20 to 70, alumina: 1 to 10, yttria: 1 to 50 and titania: 1 to 50. The ratio is preferably adjusted within the scope that the total thereof is not over 100 parts by weight.
10 By adjusting the amounts of these oxides within these ranges, the adhesiveness to the aluminum nitride sintered body can be particularly improved.

[0044]

The addition amount of the metal oxides to the metal
15 particles is preferably 0.1 % by weight or more and less than 10 % by weight. The area resistivity when the conductor containing paste having such a composition is used to form the heating elements is preferably from 1 to 45 $m\Omega/\square$.

[0045]

20 If the area resistivity is over 45 $m\Omega/\square$, the carolific value for an applied voltage becomes too large so that, in the aluminum nitride substrate wherein the heating elements are set on its surface, their carolific value is not easily controlled. If the added amount of the metal oxide is 10% by weight or more,
25 the area resistivity exceeds 50 $m\Omega/\square$ so that the carolific value becomes too large. Thus, temperature-control becomes difficult and the uniformity of the temperature distribution becomes poor.

[0046]

In the case that the heating elements are formed on the
30 surface of the aluminum nitride substrate, a metal covering layer is preferably formed on the surface of the heating elements. The metal covering layer prevents a change in the resistance value of the inner metal sintered body based on oxidization thereof. The thickness of the formed metal covering layer is
35 preferably from 0.1 to 10 μm .

[0053]

In the calculating equation (1), P is the maximum load (kgf) when the test piece was broken, L is the distance (30 mm) between lower fulcra, t is the thickness (mm) of the test piece, and w is the width (mm) of the test piece.

[0054]

(Comparative Example 1) AlN + Y₂O₃

100 parts by weight of aluminum nitride powder (made by Tokuyama Corp., average particle diameter: 1.1 μm), and 4 parts by weight of yttrium oxide (Y₂O₃: yttria, average particle diameter: 0.4 μm) were mixed, and the mixture was put into a mold and was hot-pressed at a temperature of 1890 °C and a pressure of 150 kg/cm² in the atmosphere of nitrogen for 3 hours, to obtain an aluminum nitride sintered body. The amount of carbon comprised in the resultant aluminum nitride sintered body was 100 ppm or less. The brightness N thereof was 7.0.

[0055]

(Comparative Example 2) AlN + amorphous carbon

In this Comparative Example, phenol resin powder was utilized as a binder in accordance with JP Kokai Hei 9-48668. Carbon obtained by decomposing the phenol resin and the acrylic binder; was crystalline in this prior art.

[0056]

First, 100 parts by weight of aluminum nitride powder (made by Tokuyama Corp., average particle diameter: 1.1 μm), and 5 parts by weight of the phenol resin powder were mixed, and the mixture was put into a mold and was hot-pressed at a temperature of 1890 °C and a pressure of 150 kg/cm² in the atmosphere of nitrogen for 3 hours, to obtain an aluminum nitride sintered body. The amount of carbon comprised in the resultant aluminum nitride sintered body was 800 ppm.

[0057]

(Comparative Example 3) AlN + amorphous carbon

(1) Sucrose was heated at a temperature of 500 °C in the current of an oxidizing gas (in the air) to decompose the sucrose thermally.

In this way, amorphous carbon was obtained.

(2) 100 parts by weight of aluminum nitride powder (made by Tokuyama Corp., average particle diameter: 1.1 μm), 4 parts by weight of yttrium oxide (Y_2O_3 : average particle diameter: 0.4 μm), and 0.09 part by weight of amorphous carbon which was obtained in the step (1) were mixed, and the mixture was put into a mold and was hot-pressed at a temperature of 1890 °C and a pressure of 150 kg/cm² in the atmosphere of nitrogen for 3 hours to obtain an aluminum nitride sintered body. The total amount of carbon comprised in the resultant aluminum nitride sintered body was 805ppm. The brightness N thereof was 4.0.

[0058]

FIG. 1 shows transition in the volume resistivities from room temperature to 500 °C on Examples 1 to 3 and Comparative Examples 1 to 3. As shown in FIG. 1, in the example of the sintered body comprising only crystalline carbon, indicated as Comparative Example 2, its volume resistivity dropped to about 1/10.

[0059]

FIG. 2 shows the dependency of the thermal conductivities of the sintered bodies upon temperature. The example which comprised only amorphous carbon, the thermal conductivity dropped to 40W/m·k. FIG. 3 is an X-ray diffraction chart of the sintered body of Example 1. Since crystalline carbon was used in Example 1 (reference to FIG. 3), a peak originating from crystalline carbon can be observed. On the other hand, since amorphous carbon was used in Comparative Example 3 (reference to FIG. 10), a peak originating from substances except for aluminum nitride crystal cannot be observed.

[0060]

The sintered bodies of Examples 1 to 3 and Comparative Examples 1 to 3 were heated up to 500 °C on a hot plate, their surface temperatures were measured with a thermoviewer (made by Japan Datum Inc., IR162012-0012) and a K type thermocouple according to JISC 1602 (1980) to examine temperature difference

between the two measured values. It can be said that as a gap between the temperature measured with the thermocouple and that measured with the thermoviewer is larger, the temperature error with the thermoviewer is larger. As a result, a temperature
5 difference was 0.8 °C in Example 1; a temperature difference was 0.9 °C in Example 2; a temperature difference was 1°C in Example 3; a temperature difference was 23 °C in Comparative Example 1; a temperature difference was 0.8 °C in Comparative Example 2; and a temperature difference was 0.9 °C in Comparative
10 Example 3.

[0061]

In the above-mentioned measurement, the volume resistivity and the thermal conductivity were measured as follows.

15 (1) Volume resistivity: A sintered body was cut into a piece having a diameter of 10 mm and a thickness of 3 mm. Three terminals (a main electrode, an opposite electrode, and a guard electrode) were formed, and then a DC voltage was applied thereto to charge the sintered body for one minute. Thereafter, the electric
20 current (I) flowing through a digital electrometer was read to obtain the resistance (R) of the sample. The volume resistivity (ρ) was calculated in accordance with the following calculating equation (2) from the resistance (R) and the size of the sample:

[0062]

25 [Formula 2]

$$D_o = 2 r_o = \frac{D_1 + D_2}{2} = 1.525 \text{ cm} \quad \dots (2)$$

30 [0063]

In the above calculating equation (2), t is the thickness of the sample and S is given by the following calculating equations (3) and (4).

35

[0064]

[Formula 3]

5
$$S = \frac{\pi D_o^2}{4} = 1.83 \text{ cm}^2 \dots (3)$$

[0065]

[Formula 4]

10
$$\sigma = \frac{3PL}{2wt^2} \dots (4)$$

[0066]

15 In the above calculating equations (3) and (4), r_1 is the radius of the main electrode, r_2 is the inner size (radius) of the guard electrode, r_3 is the outer size (radius) of the guard electrode, D_1 is the diameter of the main electrode, D_2 is the inner size (diameter) of the guard electrode, D_3 is the outer size (diameter) of the guard electrode. In the present Examples, $2r_1 = D_1 = 1.45 \text{ cm}$, $2r_2 = D_2 = 1.60 \text{ cm}$, and $2r_3 = D_3 = 2.00 \text{ cm}$.

20 [0067]

(2) Thermal conductivity:

a. Used machine

Rigaku laser flash method thermal constant measuring machine

25 LF/TCM-FA8510B

b. Test conditions

Temperature: ambient temperature, 200 °C, 400 °C, 500 °C, and 700 °C

Atmosphere: vacuum

30 c. Measuring method

Temperature in specific heat measurement was detected with a thermocouple (Platinel) bonded to the back surface of the sample with silver paste.

35 -Specific heat at ambient temperature was measured in the state that a light receiving plate (glassy carbon) was bonded

to the upper surface of the sample through silicone grease. The specific heat (Cp) of the sample was obtained from the following calculating equation (5):

[0068]

5 [Formula 5]

$$C_p = \left\{ \frac{\Delta Q}{\Delta T} - C_{p_{g.c}} \cdot W_{g.c} - C_{p_{s.g}} \cdot W_{s.g} \right\} \frac{1}{W} \quad \dots (5)$$

10 [0069]

In the calculating equation (5), ΔQ is an input energy, ΔT is the saturated value of rising temperature of the sample, $C_{p_{g.c}}$ is the specific heat of the glassy carbon, $W_{g.c}$ is the weight of the glassy carbon, $C_{p_{s.g}}$ is the specific heat of the
15 silicone grease, $W_{s.g}$ is the weight of the silicone grease, and W is the weight of the sample.

[0070]

(Example 4) Application Example, wafer prober (reference to FIGs. 8 and 9)

20 (1) A composition obtained by mixing the following was used and formed by the doctor blade method to obtain a green sheet 30 having a thickness of 0.47 mm: 100 parts by weight of aluminum nitride powder (made by Tokuyama Corp., average particle
25 diameter: 1.1 μm), 4 parts by weight of yttria (average particle diameter: 0.4 μm), 0.2 part by weight of sucrose, 0.05 part by weight of graphite and 53 % by weight of alcohols comprising 1-butanol and ethanol.

(2) This green sheet 30 was dried at a temperature of 80 °C for 5 hours, and punched to make through holes for plated through
30 holes, for connecting heating elements and external terminal pins.

[0071]

(3) A conductor containing paste A was prepared by mixing
35 100 parts by weight of tungsten carbide particles having an average particle diameter of 1 μm , 3.0 parts by weight of an

acrylic binder, 3.5 parts by weight of α -terpineol solvent, and 0.3 part by weight of a dispersant. A conductor containing paste B was also prepared by mixing 100 parts by weight of tungsten particles having an average particle diameter of 3 μ m, 1.9 parts by weight of an acrylic binder, 3.7 parts by weight of α -terpineol solvent, and 0.2 part by weight of a dispersant.

[0072]

(4) The conductor containing paste A was printed on the surface of the green sheet 30 by screen printing, so as to form a printed layer 50 for guard electrodes and a printed layer 60 for ground electrodes, in a lattice form. The conductor containing paste B was filled into the through holes for plated through holes, for the connection to external terminals, to make filling layers 160, 170 for the plated through holes. The green sheets 30 on which the conductor containing paste was printed and green sheets 30' on which no conductor containing paste was printed, the number of which was 50, were laminated and then the sheets were integrated with each other at a temperature of 130 °C and at a pressure of 80 kgf/cm² (reference to FIG. 8(a)).

(5) The lamination resulting from the integration was degreased at a temperature of 600 °C for 5 hours, and was then hot-pressed under conditions of 1890 °C and a pressure of 150 kg/cm² for 3 hours, to obtain an aluminum nitride plate having a thickness of 3 mm. This plate was cut off into a disk of 230 mm in diameter to prepare an aluminum nitride substrate 3 (reference to FIG. 8 (b)). About the size of plated through holes 16 and 17, their diameter was 0.2 mm and their depth was 0.2 mm. The thickness of guard electrodes 5 and ground electrodes 6 was 10 μ m. The positions where the guard electrodes 5 were formed were 1 mm apart from the heating elements along the direction of thickness of the sintered body. The position where the ground electrodes 6 was formed were 1.2 mm apart from a chuck face 1a along the direction of thickness of the sintered body.

[0073]

(6) The aluminum nitride substrate 3 obtained in the step (6)

was ground with a diamond grindstone. Subsequently, a mask was put thereon, and concaves (not illustrated) for thermocouples and grooves 7 (width: 0.5 mm, and depth: 0.5 mm) for adsorbing a wafer were made in the surface by blast treatment with glass beads (reference to FIG. 8(c)).

(7) Furthermore, a conductor containing paste was printed on the back surface opposite to the chuck face 1a in which the grooves 7 were made, so as to form a paste layer for heating elements. The used conductor containing paste was Solvest PS603D made by Tokuriki Kagaku Kenkyu-zyo, which is used to form plated through holes in printed boards. Namely, this paste was a silver/lead paste, and contained metal oxides consisting of lead oxide, zinc oxide, silica, boron oxide and alumina (the weight ratio thereof was 5/55/10/25/5) at an amount of 7.5 % by weight of silver.

The used silver in the conductor containing paste was scaly particles having an average particle diameter of 4.5 μm .

[0074]

(8) The aluminum nitride substrate (heater plate) 3, in which the conductor containing paste was printed on its back surface to form heating elements 41, was heated and fired at a temperature of 780 °C to sinter silver and lead in the conductor containing paste and further bake them on the aluminum nitride substrate 3. Thus, the heating elements 41 were formed (reference to FIG. 8 (d)). Next, this aluminum nitride substrate 3 was immersed in a bath for electroless nickel plating comprising an aqueous solution containing 30 g/L of nickel sulfate, 30 g/L of boric acid, 30 g/L of ammonium chloride, and 60 g/L of a Rochelle salt, to precipitate a nickel layer 410 having a thickness of 1 μm and a boron content of 1 % or less by weight on the surface of the heating elements 41 made from the above conductor containing paste. Thus, the thickness of the heating elements 41 was made larger. Thereafter, the aluminum nitride substrate was annealed at a temperature of 120 °C for 3 hours. The thus obtained elements 41 containing the nickel layer 410 had a thickness of 5 μm , a width of 2.4 mm and a area resistivity of 7.7 $\text{m}\Omega/\square$.

(9) By sputtering, a Ti layer, a Mo layer and a Ni layer were successively formed on the chuck face 1a in which the grooves 7 were made. The used equipment for this sputtering was SV-4540 made by ULVAC Japan, Ltd. About conditions for the sputtering, 5 air pressure was 0.6 Pa, temperature was 100 °C, electric power was 200 W, and process time was from 30 seconds to 1 minute. Sputtering time was adjusted dependently on the respective metals to be sputtered. About the resultant films, an image from a fluorescent X-ray analyzer demonstrated that the thickness of 10 Ti was 0.3 μm , that of Mo was 2 μm and that of Ni was 1 μm . [0075]

(10) The aluminum nitride substrate 3 obtained in the step (9) was immersed in a bath for electroless nickel plating comprising an aqueous solution containing of 30 g/L of nickel sulfate, 30 15 g/L of boric acid, 30 g/L of ammonium chloride, and 60 g/L of a Rochelle salt to precipitate a nickel layer (thickness: 7 μm) having a boron content of 1 % or less by weight on the surface of the grooves 7 formed in the chuck face 1a. Thereafter, the aluminum nitride substrate was annealed at a temperature of 120 20 °C for 3 hours. The aluminum nitride substrate 3 was immersed in an electroless gold plating solution containing 2 g/L of potassium gold cyanide, 75 g/L of ammonium chloride, 50 g/L of sodium citrate, and 10 g/L of sodium hypophosphite at a temperature of 93 °C for 1 minute, to form a gold plating layer 25 1 μm in thickness on the nickel plating layer at the chuck face side of the aluminum nitride substrate 3. Thus, a chuck top conductor layer 2 was formed (reference to FIG. 9(e)).

(11) Air suction holes 8 reaching the back surface from the grooves 7 were made by drilling, and then blind holes 180 for 30 exposing plated through holes 16, 17 were made (reference to FIG. 9 (f)). Brazing gold made of Ni-Au (Au: 81.5 % by weight, Ni: 18.4 % by weight, and impurities: 0.1 % by weight) was heated and reflowed at a temperature of 970 °C to connect external terminal pins 19, 190 made of kovar to the blind holes 180 35 (reference to FIG. 9(g)). An external terminal pin 191 made

of koval was also attached through a solder alloy (tin 9/lead 1) on the heating elements 41.

(12) Thermocouples for controlling temperature were buried. (not illustrated) in the concaves, so as to obtain a heater with a wafer prober.

[0076]

(13) Thereafter, the heater with the wafer prober is usually fixed to a supporting case made of stainless steel through a heat insulator comprising ceramic fiber (made by Ibiden Co., Ltd., trade name: Ibiwool). A jet nozzle for jetting cooling gas is made in the supporting case to adjust the temperature of the wafer prober. Regarding the heater with the wafer prober, air is sucked from the air suction holes 8 to adsorb and hold a wafer put on the heater. The thus produced heater with the wafer prober had a brightness N of 3.5 to give a large radiant heat amount. The heater was also superior in the capability of covering up the inside guard electrodes 2 and the inside ground electrodes 3.

[0077]

(Example 5) Application Example, Ceramic heater having therein heating elements and electrostatic electrodes for an electrostatic chuck (reference to FIG. 5)

(1) The following paste was used and formed by the doctor blade method to obtain a green sheet 0.47 mm in thickness: a paste obtained by mixing 100 parts by weight of aluminum nitride powder (made by Tokuyama Corp., average particle diameter: 1.1 μm), 4 parts by weight of yttria (average particle diameter: 0.4 μm), 0.04 part by weight of amorphous carbon obtained in Example 1, 0.05 part by weight of crystalline graphite powder, 0.5 part by weight of a dispersant, 0.2 part by weight of sucrose, 0.05 part by weight of graphite and 53 parts by weight of alcohols comprising 1-butanol and ethanol.

[0078]

(2) Next, this green sheet was dried at a temperature of 80 °C for 5 hours, and subsequently the following holes were made

by punching: holes which would be through holes of 1.8 mm, 3.0 mm and 5.0 mm in diameter through which semiconductor wafer supporting pins would be inserted; and holes which would be plated through holes for the connection to external terminals pins.

5 [0079]

(3) The following were mixed to prepare a conductor containing paste A: 100 parts by weight of tungsten carbide particles having an average particle diameter of 1 μm , 3.0 parts by weight of an acrylic binder, 3.5 parts by weight of α -terpineol solvent, and 0.3 part by weight of a dispersant. The following were mixed to prepare a conductor containing paste B: 100 parts by weight of tungsten particles having an average particle diameter of 3 μm , 1.9 parts by weight of an acrylic binder, 3.7 parts by weight of α -terpineol solvent, and 0.2 part by weight of a dispersant. This conductor containing paste A was printed on the green sheet by screen printing, to form a conductor containing paste layer. The pattern of the printing was made into a concentric pattern. Furthermore, conductor containing paste layers having an electrostatic electrode pattern shown in FIG. 5 was formed on other green sheet.

20 [0080]

Moreover, the conductor containing paste B was filled into the through holes for the plated through holes for the connection to external terminal. At a temperature of 130 °C and a pressure of 80 kg/cm², thirty seven green sheets on which no tungsten paste was printed were stacked on the upper side (heating surface) of the green sheet that had been subjected to the above-mentioned processing, and simultaneously the same thirteen green sheets were stacked on the lower side of the green sheet.

30 [0081]

(4) Next, the resultant lamination was degreased at a temperature of 600 °C in the atmosphere of nitrogen gas for 5 hours and hot-pressed at a temperature of 1890 °C and at a pressure of 150 kg/cm² for 3 hours to obtain an aluminum nitride plate 3 mm in thickness. This was cut off into a disk of 230 mm in

diameter to prepare an aluminum nitride plate having therein heating elements and electrostatic electrodes having a thickness of 6 μ m and a width of 10 mm. The amount of carbon in this sintered body was measured by the same measurement method as in Example 1. As a result, the amount was 810 ppm.

[0082]

(5) Next, the plate obtained in the step (4) was ground with a diamond grindstone. Subsequently a mask was put thereon, and bottomed holes (diameter: 1.2 mm, and depth: 2.0 mm) for thermocouples were made in the surface by blast treatment with SiC and the like.

[0083]

(6) Furthermore, a part of the through holes for the plated through holes was hollowed out to make concaves. Brazing gold made of Ni-Au was heated and reflowed at a temperature of 700 $^{\circ}$ C to connect external terminal made of kovar to the concaves. About the connection of the external terminal, a structure wherein a support of tungsten is supported at three points is desirable. This is because the reliability of the connection can be kept.

[0084]

(8) Next, thermocouples for controlling temperature were buried in the bottomed holes to finish the production of a ceramic heater with an electrostatic chuck. The thus produced heater with the electrostatic chuck had a brightness N of 3.5 to give a large radiant heat amount. The heater was also superior in the capability of covering up the inside guard electrodes and the inside ground electrodes.

[0085]

[Effect of the Invention]

As described above, the aluminum nitride sintered body of the present invention comprises 2 kinds of carbon which are complementary to each other so that: the aluminum nitride sintered body is superior in the capability of covering up an electrode pattern and precision of temperature measurement with

a thermoviewer; it is also superior in volume resistivity at high temperature and thermal conductivity, and has a low brightness. Accordingly, the aluminum nitride sintered body of the present invention is useful, for example, as a substrate
5 for a hot plate, an electrostatic chuck, a wafer prober, a susceptor and the like.

[Brief Description of the Drawings]

[Fig.1] A graph showing a relationship between the ceramic substrate component and the volume resistivity in Examples and
10 Comparative Examples.

[Fig.2] A graph showing an effect of the thermal conductivity of the sintered body in Examples and Comparative Examples.

[Fig.3] An X-ray diffraction chart of the sintered body of the present invention.

15 [Fig.4] An X-ray diffraction chart of the conventional sintered body.

[Fig.5] (a) is a vertical sectional view which schematically illustrates an electrostatic chuck, and FIG. 5(b) is a sectional view taken along A-A line of the electrostatic chuck illustrated
20 in FIG. 5(a).

[Fig.6] A horizontal sectional view which schematically illustrates another example of the electrostatic electrode embedded in the electrostatic chuck.

[Fig.7] A horizontal sectional view which schematically
25 illustrates further another example of the electrostatic electrode embedded in the electrostatic chuck.

[Fig.8] An explanatory view of a process for producing a wafer prober comprising an aluminum nitride sintered body.

[Fig.9] An explanatory view of a process for producing a wafer
30 prober comprising an aluminum nitride sintered body.

[Fig.10] An X-ray diffraction chart of the sintered body of Comparative Examples.

[Fig.11] A graph showing the dependency of the bending strength in Examples and Comparative Examples.

35 [Explanation of Symbols]

	2	chuck top conductor layer
	3	aluminum nitride substrate
	5	guard electrode
	6	ground electrode
5	7	groove
	8	air suction hole
	16,17	plated through hole
	19,190,191	external terminal pin
	20,70,80	electrostatic chuck
10	21,71,81	aluminum nitride substrate
	22,72,82a,82b	chuck positive electrostatic layer
	23,73,83a,83b	chuck negative electrostatic layer
	41	resistance heating element
	180	blind hole
15		

Fig. 1

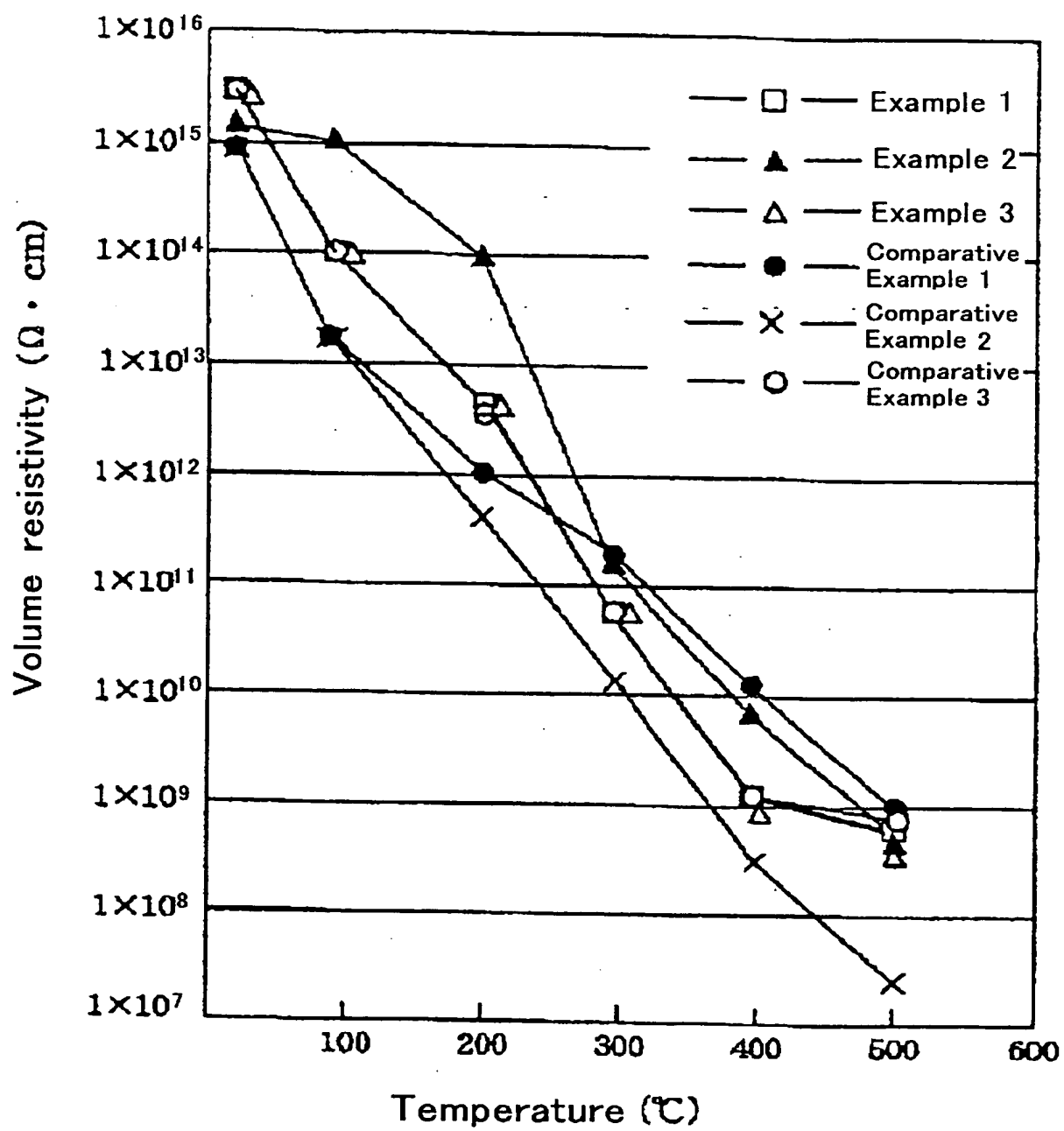


Fig.2

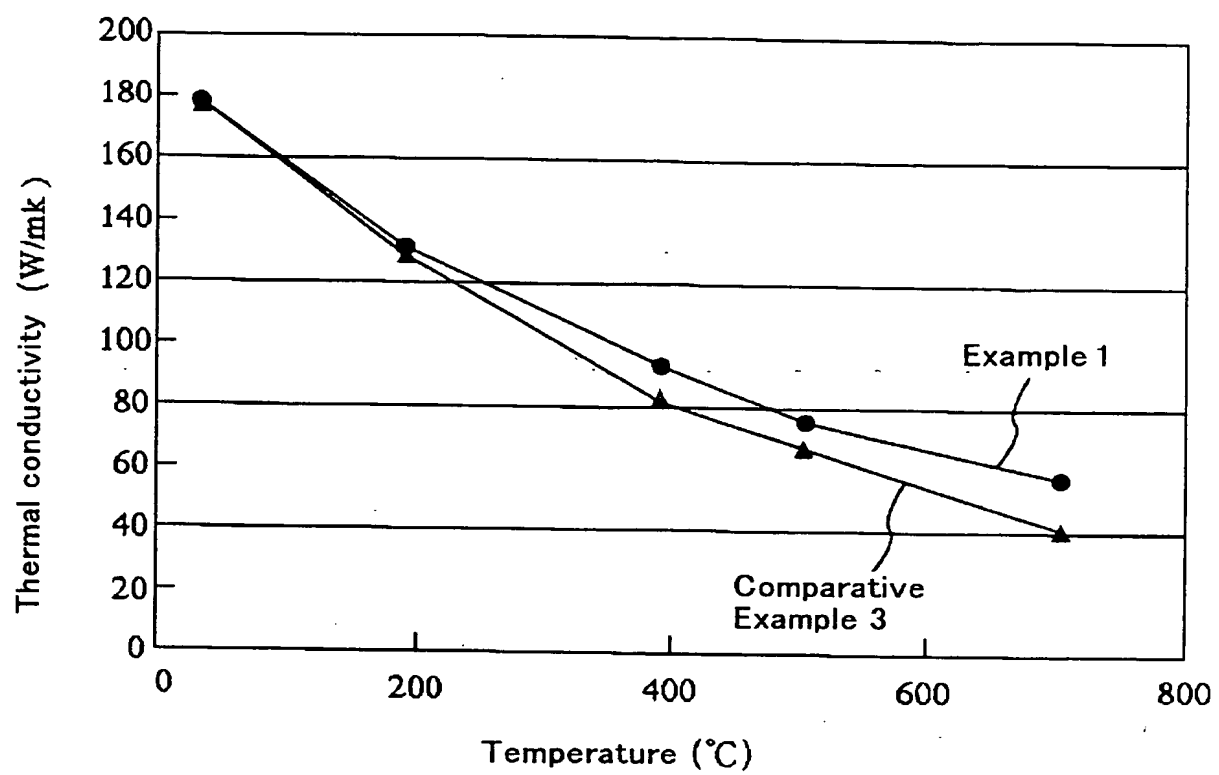
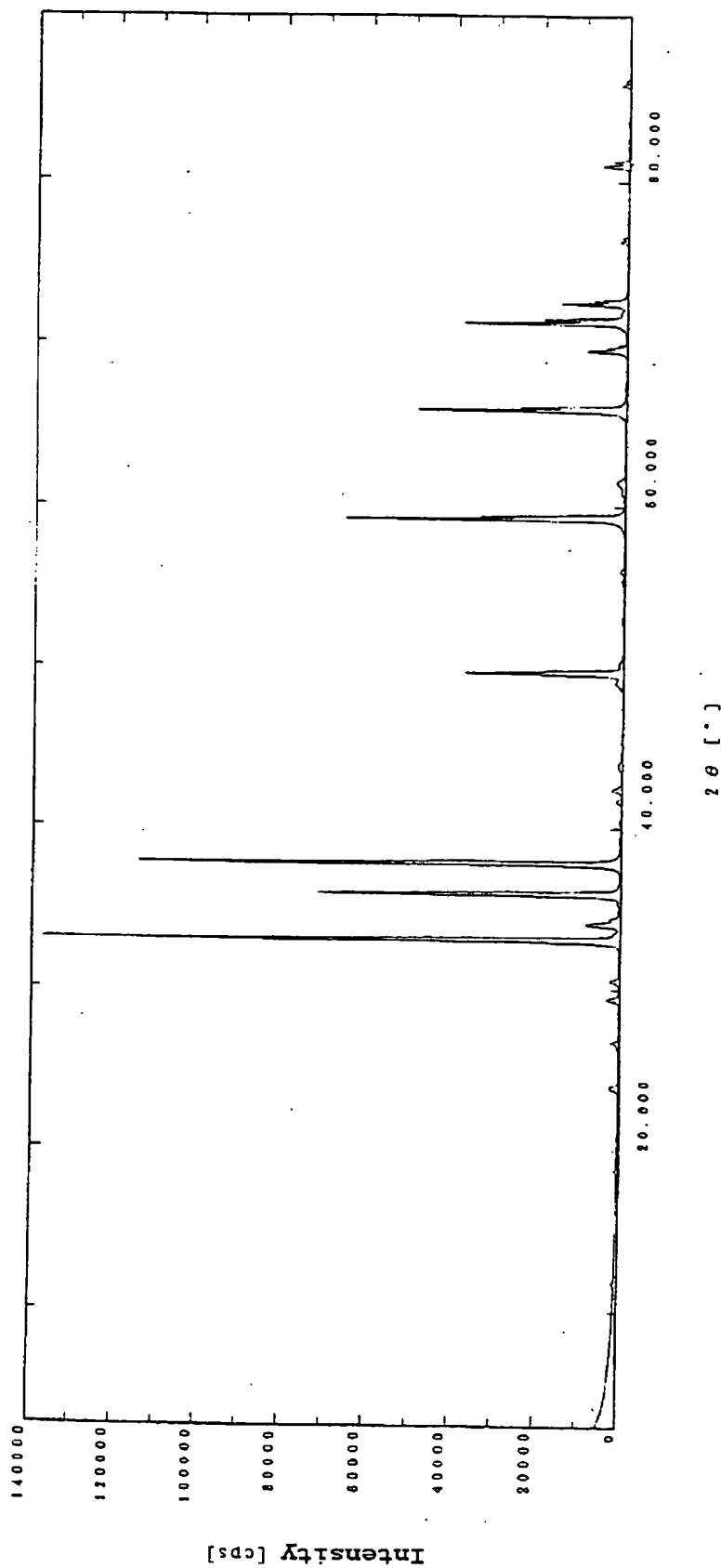


Fig.3



Sample name : Inside	X-rays : Cu K-ALPHA1 / 50 kV / 300 mA	Counter: Scintillation counter
File : T990603.0340	Goniometer : RINT 2000 wide angle goniometer	Scanning mode: Continuous
Comments : Wide angle measurement	Attachment : Standard sample holder	Scanning speed: 2000° /min.
Date of measurement : 03-Jun-99 16:50	Filter : Not used	Scanning step: 0.020°
Measurer : RINT	Incident monochrome	Scanning axis: 2θ/θ
	Counter	Scanning range: 3.000-90.000°
	monochromator: Full automatic monochromator	θ offset: 0.000°
	Divergent slit : "1deg."	
	scattering slit : "1deg."	
	Light-receiving slit : "0.3mm"	

Fig. 4

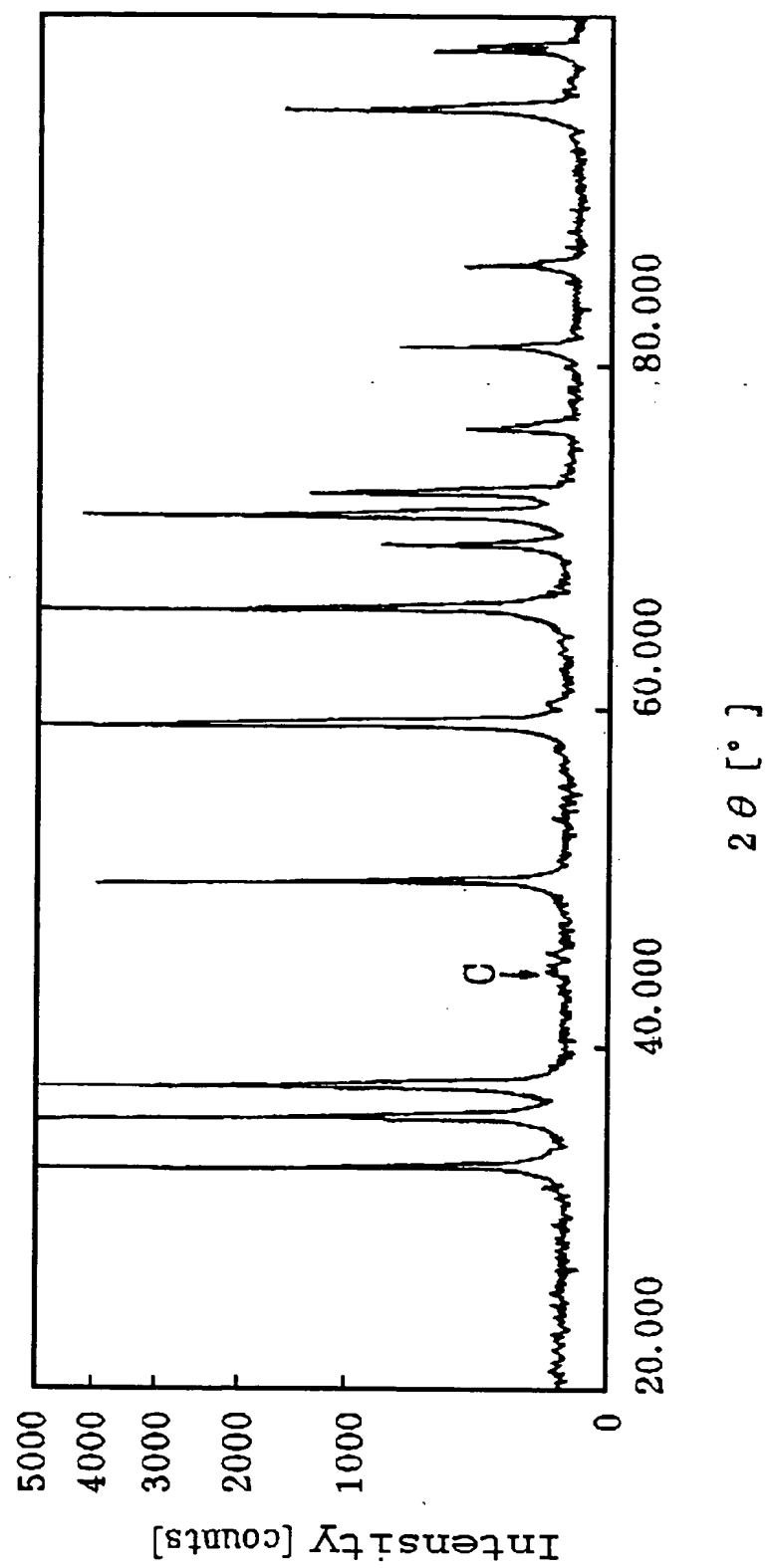
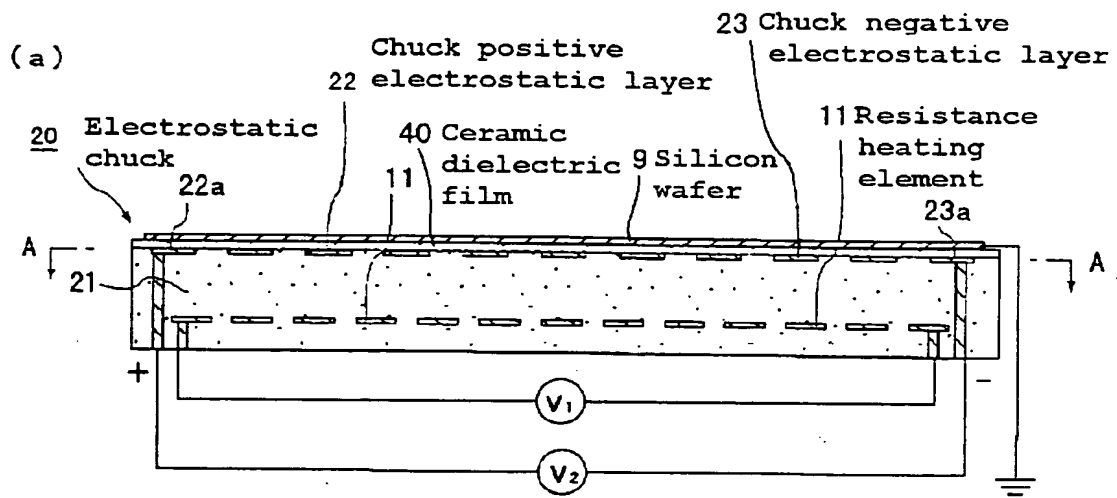


Fig. 5



(b)

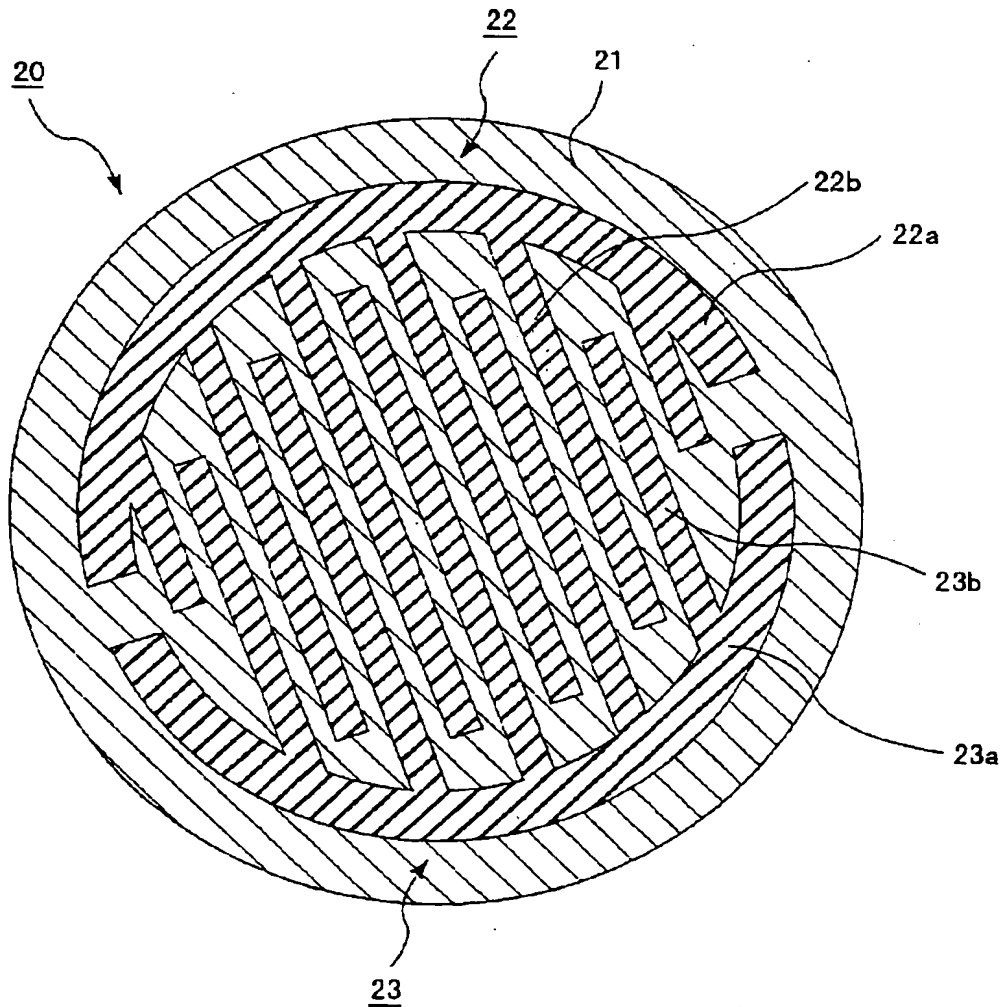


Fig. 6

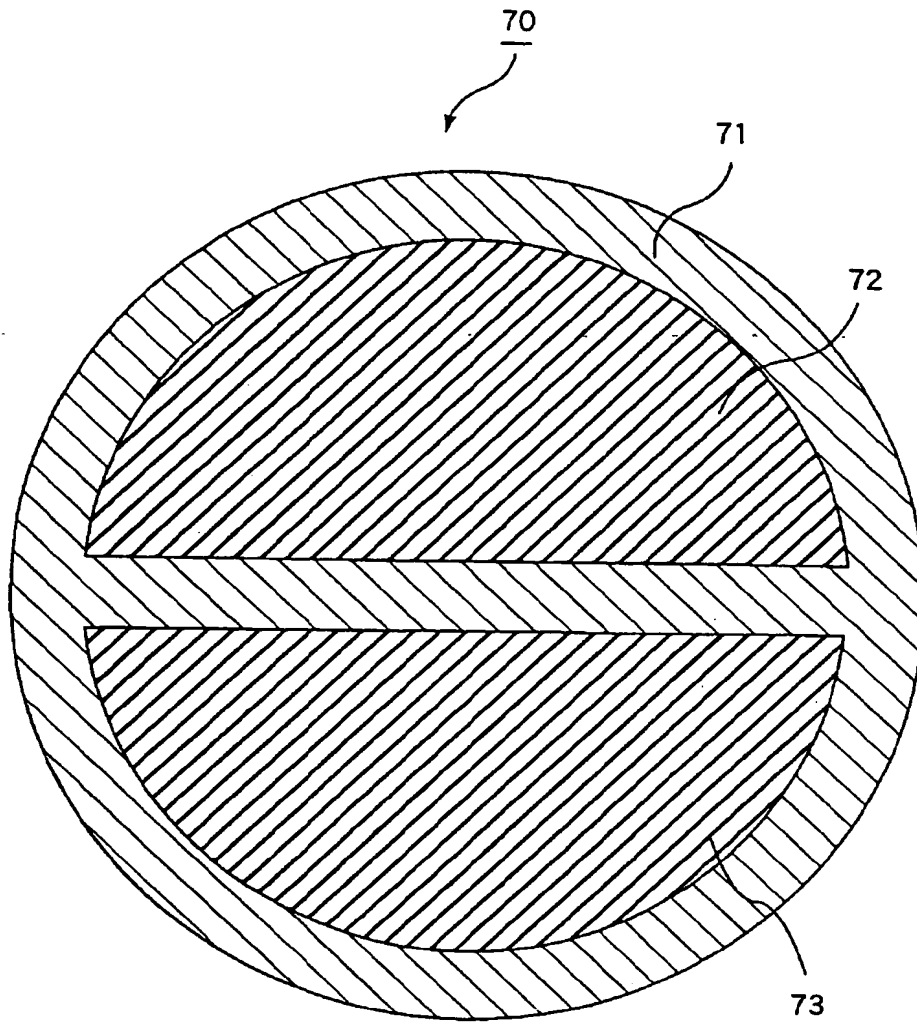


Fig. 7

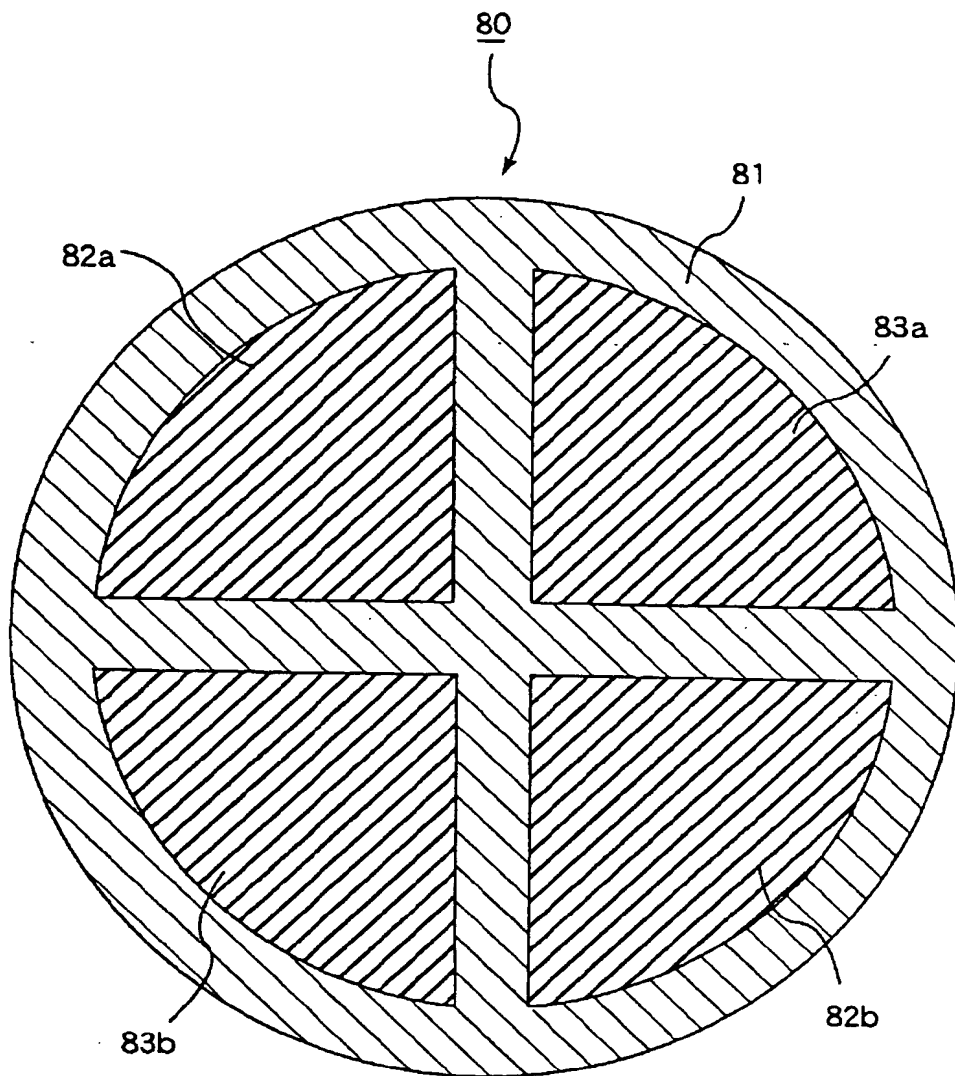


Fig. 8

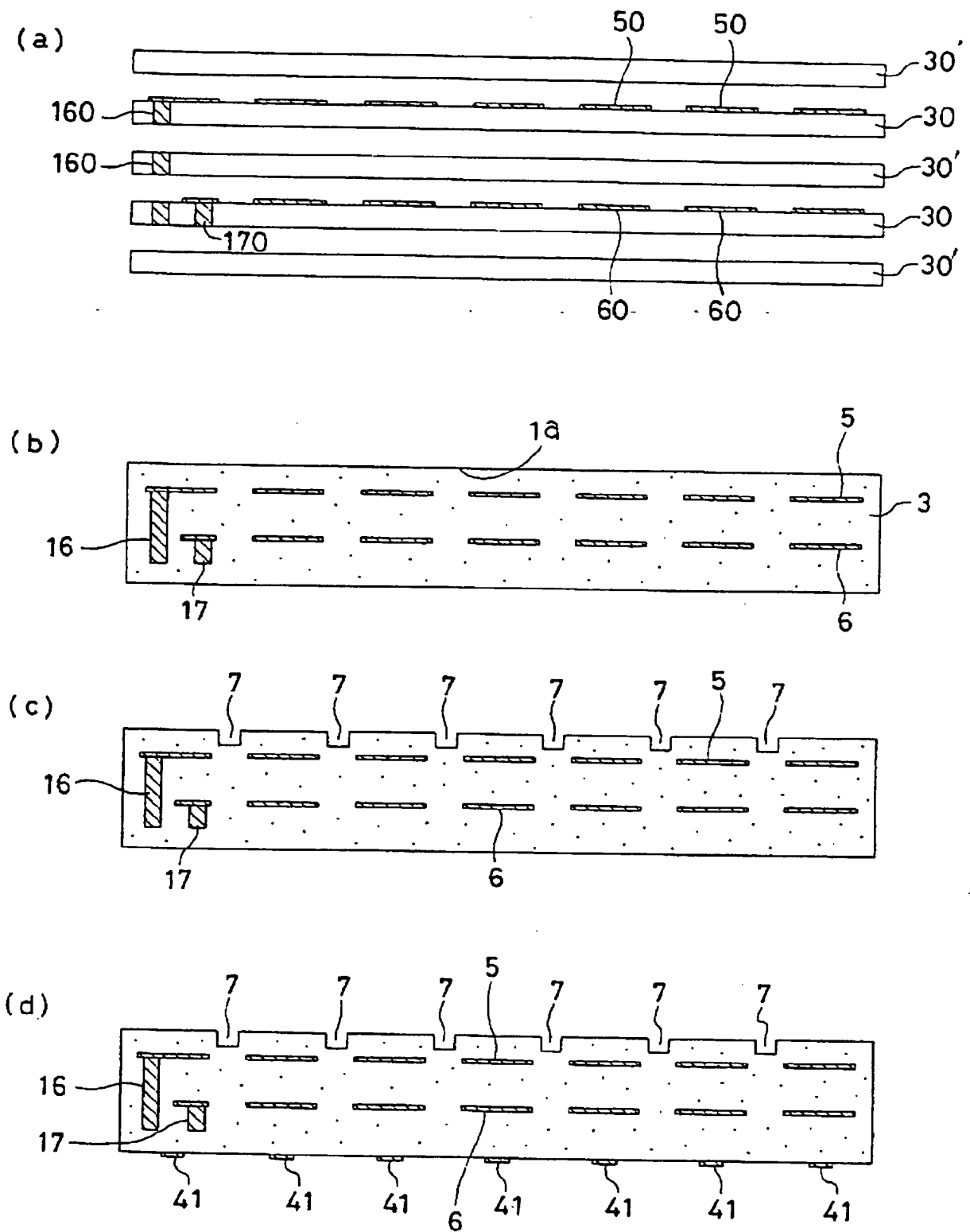


Fig. 9

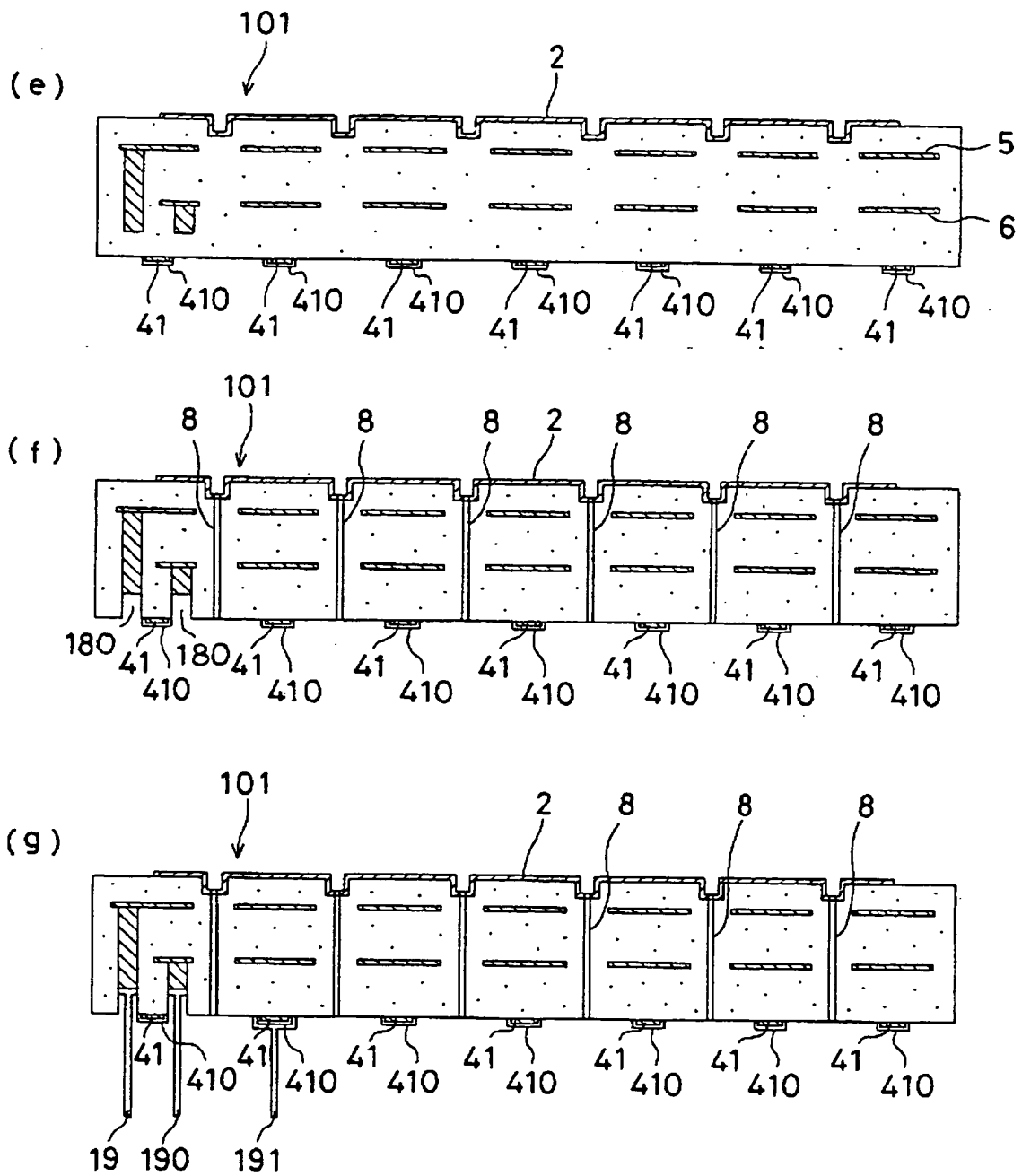


Fig. 10

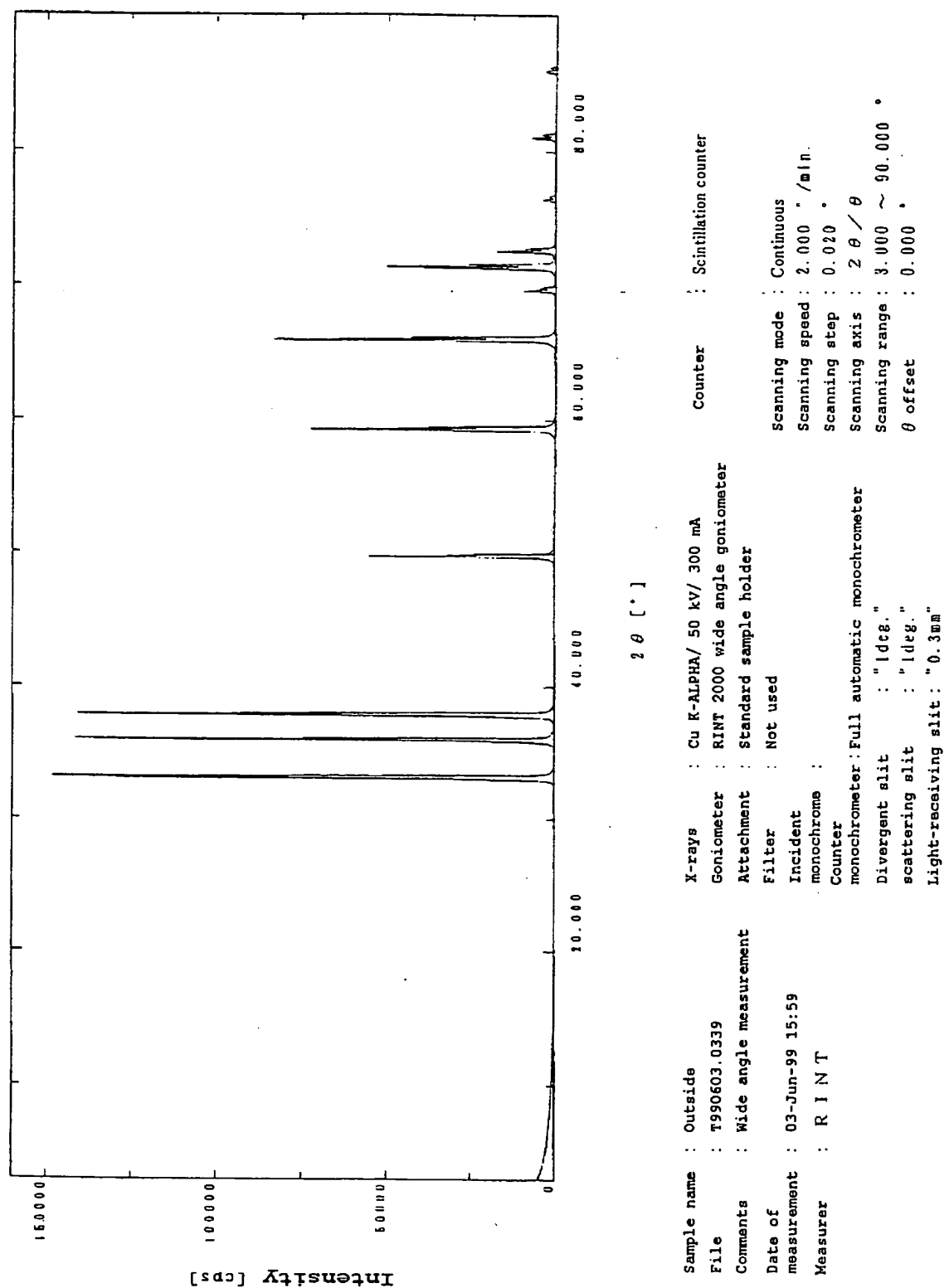
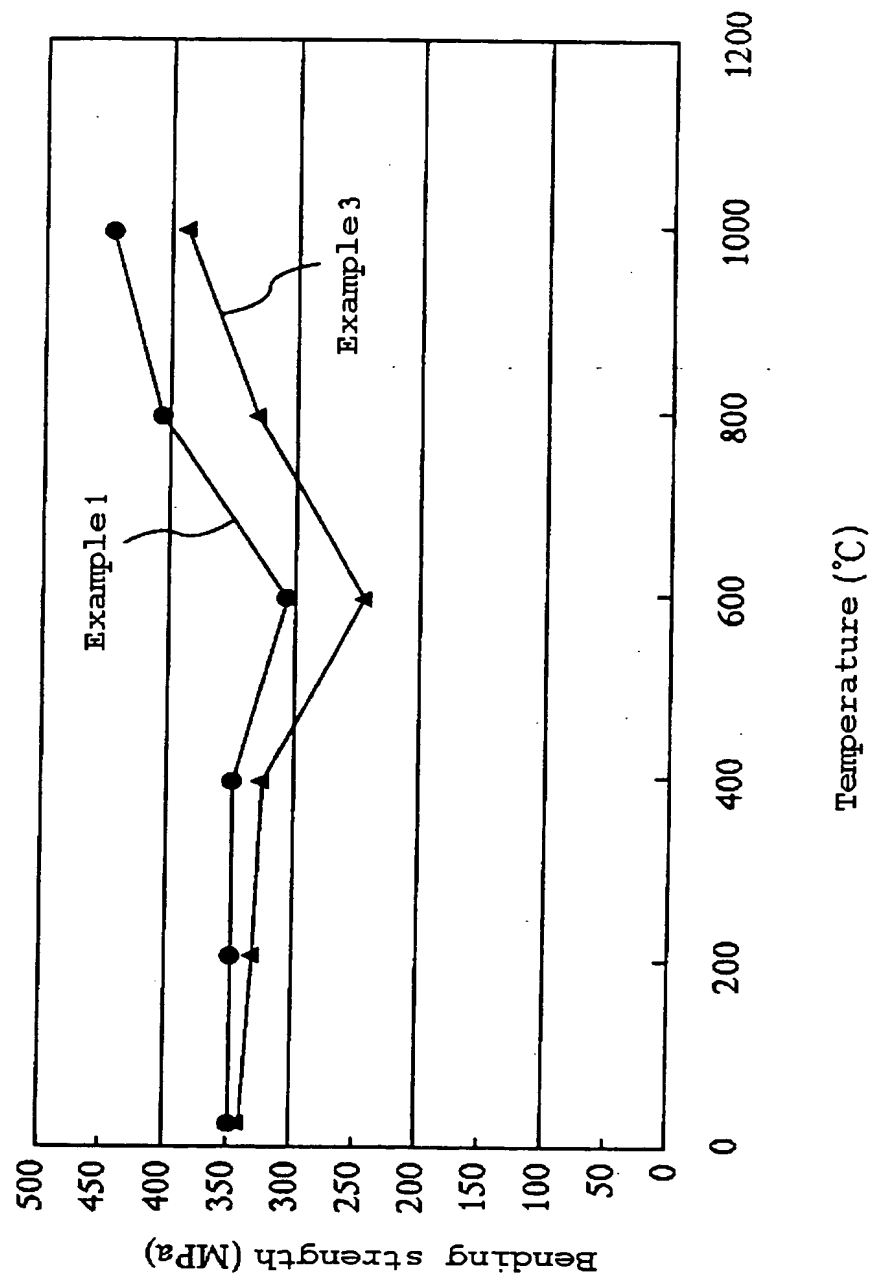


Fig.11



(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号
特開2001-146476
(P2001-146476A)
(43) 公開日 平成13年 5 月29日 (2001. 5. 29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 4 B 35/581		H 0 5 B 3/14	B 3 K 0 3 4
H 0 5 B 3/14		3/20	3 2 8 3 K 0 9 2
3/20	3 2 8	C 0 4 B 35/58	1 0 4 H 4 G 0 0 1

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平11-355551	(71) 出願人	000000158 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
(22) 出願日	平成11年12月15日 (1999. 12. 15)	(72) 発明者	伊藤 康隆 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-251843	(72) 発明者	平松 靖二 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内
(32) 優先日	平成11年 9 月 6 日 (1999. 9. 6)	(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男 (外 2 名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

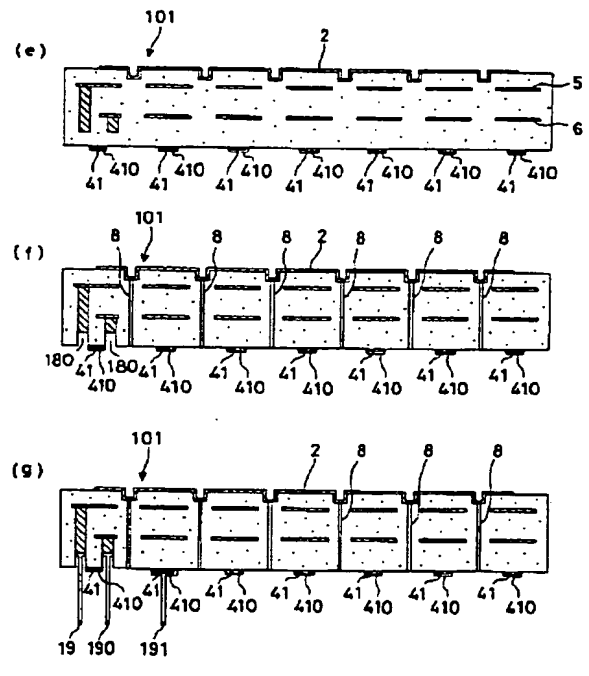
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボン含有窒化アルミニウム焼結体

(57) 【要約】

【課題】 高温時での体積抵抗率が少なくとも $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上で、しかも高温時の熱伝導率として 60 W 以上を確保することができ、更には隠蔽性、大輻射熱量、および、サーモピュアによる測定精度を保証することができる窒化アルミニウム焼結体を提供すること。

【解決手段】 窒化アルミニウムからなるマトリックス中に、X線回折チャート上ではピークが検出できないか検出限界以下であるカーボンと、ピークが検出できるカーボンの両方を含有することを特徴とするカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化アルミニウムからなるマトリックス中に、X線回折チャート上ではピークが検出できないか検出限界以下であるカーボンと、ピークが検出できるカーボンとの両方を含有することを特徴とするカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項2】 X線回折チャート上ではピークを検出できないか検出限界以下であるカーボンは、非晶質カーボンまたは窒化アルミニウム結晶相に固溶したカーボンのいずれかであり、ピークが検出できるカーボンは、結晶質カーボンであることを特徴とする請求項1に記載のカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項3】 結晶質カーボンと非晶質のカーボンの両方を含有することを特徴とする請求項1または2に記載のカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項4】 前記カーボンを合計で200～5000ppm含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項5】 前記マトリックス中に、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物および希土類酸化物のいずれか少なくとも1種からなる焼結助剤を含むことを特徴とする請求項1に記載のカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項6】 JIS Z 8721に規定される明度がN4以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ホットプレート、静電チャック、ウエハブローバまたはサセブタなどの構成用材料として、主に半導体産業において用いられる窒化アルミニウム焼結体に関し、特に、電極パターン等の隠蔽性、高温での体積抵抗率および熱伝導率、ならびに、サーモピュアによる温度測定精度に優れる、カーボンを含有する窒化アルミニウム焼結体を提案する。

【0002】

【従来の技術】エッチング装置や、化学的気相成長装置等を含む半導体製造、検査装置においては、従来、ステンレス鋼やアルミニウム合金などの金属製基材を用いたヒータや、ウエハブローバ等が用いられてきた。しかしながら、金属製のヒータでは温度制御特性が悪く、また厚みも厚くなるため重く嵩張るという問題があり、腐食性ガスに対する耐蝕性も悪いという問題を抱えていた。

【0003】これに対し、特開平11-40330号公報では、金属製のものに代えて、窒化アルミニウムなどのセラミックを使用したヒータが提案されている。ところが、このヒータを構成する基材の窒化アルミニウム自体は、一般に白色または灰白色であることから、ヒータやサセブタとしては好ましくない。むしろ、黒色の方が

輻射熱量大きいため、この種の用途には適しており、また、電極パターンの隠蔽性が高いため、ウエハブローバや静電チャックには特に好適であった。さらに、ヒータの表面温度の測定は、サーモピュア（表面温度計）で行われるが、白色や灰白色の場合、輻射量が一定にならず、正確な温度測定が不可能であった。

【0004】このような求めに応じて開発された特開平9-48668号公報等に記載の従来の発明の中には、セラミック基材中にX線回折チャート上の44～45°の位置にピークが検出されるような結晶質のカーボンを添加したものが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような結晶質のカーボン（グラファイト）を添加した従来のセラミック基材は、高温時での体積抵抗率が、例えば、500℃の高温領域で10⁸Ω・cm未満に低下するという問題点があった。また、窒化アルミニウム自体が、高温領域で熱伝導率が低下するという問題もあり、これも解決する必要があった。

【0006】本発明の目的は、上述した従来技術が抱えている問題点を解決することであり、特に500℃程度の高温時における体積抵抗率が少なくとも10⁸Ω・cm以上とすることができ、さらには隠蔽性、大輻射熱量およびサーモピュアによる測定精度を保証することができる窒化アルミニウム焼結体を提供することにある。また、本発明の他の目的は、ホットプレート、静電チャック、ウエハブローバ、サセブタ等として有用な窒化アルミニウム焼結体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の要請に応えるために開発された窒化アルミニウム焼結体に関し、特に、窒化アルミニウムからなるマトリックス中に、X線回折チャート上ではピークが検出できないか検出限界以下であるカーボンと、ピークの検出ができるカーボンの両方を含有するカーボン含有窒化アルミニウム焼結体である。

【0008】なお、本発明においては、結晶質カーボンと非晶質カーボンの両方を含有することが好ましい実施形態であり、こうした両方のカーボンを合計で200～5000ppm含有することが好ましい。また、マトリックス中には、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物や希土類酸化物のいずれか少なくとも一種を含有することが好ましく、JIS Z 8721に規定される明度がN4以下であるカーボン含有窒化アルミニウム焼結体とすることが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】さて、発明者らの研究によれば、X線回折チャート上において、回折角度2θ=10～90°、特に2θ=44～45°の位置でピークが検出さ

れるようなカーボンを含む窒化アルミニウム焼結体は、高温（500℃）における体積抵抗率が、 $0.5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ まで低下するために、加熱時に発熱体パターン間や電極パターン間で短絡が発生してしまうことがわかった。

【0010】この理由は、窒化アルミニウム焼結体は、高温で体積抵抗率が低下することに加え、結晶質カーボンは、金属結晶に類似した結晶構造を持ち、かつ、高温での電気伝導性が大きいので、この2つの特性が相乗的に作用し合って上記のような短絡を招くものと考えられる。

【0011】このことについて発明者らはさらに研究をつづけた結果、カーボンを含む焼結体の高温での電気伝導性を低下させるには、結晶性を低下させたカーボンまたはカーボンを結晶相に固溶させた状態、つまり、X線回折チャート上においてピークが検出されないような状態のカーボンにすればよいことを知見した。

【0012】ここで、X線回折チャート上でピークが検出できないという意味は、 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ 、特に $44 \sim 45^\circ$ でカーボンのピークが検出できないという意味である。なお、上記のように規定したのは、カーボンには種々の結晶系が存在し、特開平9-48668号公報に開示されているように、単に回折角度 $2\theta = 44 \sim 45^\circ$ に出現するピークのみならず、回折角度 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ にピークが出現するカーボンの結晶も考慮しなければならないからである（図3、図4参照）。

【0013】なお、X線回折のチャートには、ピークのみならずハローの出現も好ましくない。非結晶質体は通常 $2\theta = 15 \sim 40^\circ$ 付近にハローと呼ばれるゆるやかな起伏を持つが、このようなハローが出現するということは、窒化アルミニウム結晶相に非晶質カーボンが侵入していることを意味する。そのため窒化アルミニウムの結晶性を低下させることになり、また、焼結性を阻害して、明度が高くなってしまい、さらには高温での強度低下をも招いてしまう。

【0014】X線回折チャート上でピークが検出できないようなカーボンとする具体的な方法としては、(1)カーボンを窒化アルミニウム結晶相に固溶させて、カーボンの結晶に起因するX線回折のピークが出ないようにする方法、(2)非晶質カーボンを用いる方法、などが考えられる。

【0015】これらの中では、(2)の非晶質カーボンを用いる方法が好ましい。この理由は、窒化アルミニウム中にカーボンが固溶すると結晶に欠陥が生じて高温での強度低下を招くからである。

【0016】なお、特開平9-48668号公報では、1850℃にて加熱すると結晶質カーボンが窒化アルミニウム中に固溶してX線回折のピークが消失する現象が記載されているが、特開平9-48668号公報ではあくまでX線回折のピークが $44 \sim 45^\circ$ に存在するもの

を発明として認識しているものであり、本発明のように、X線回折のチャート上にピークが検出できるカーボンとピークができないカーボンを両方有させるという思想は、記載も示唆もされていないのだから、特開平9-48668号公報の記載を理由に本発明の新規性、進歩性がなんら阻却されるものでない。

【0017】ただし、窒化アルミニウムに非晶質カーボンを添加すると、高温での熱伝導率が低下するという問題が発生する。これは、おそらく非晶質カーボンが粒子界面に介在して熱の伝搬を阻害する障壁となるためと推定している。そこで、発明者らは、非晶質カーボンを添加する場合には、さらに金属結晶に類似した結晶構造を持ち、かつ、高温での熱伝導率が低下しにくい結晶質のカーボンをも共存させることにした。

【0018】このように、2種のカーボンを含むと、高温時の体積抵抗率を少なくとも $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上に、また高温時の熱伝導率を $60 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上にするのができ、非晶質カーボン単独添加の問題を克服することができることがわかった。

【0019】本発明において、X線回折チャートにおいてそのピークが検出されないか検出限界以下であるカーボンと、そのピークが検出できるカーボンの混合比率は、できれば $1/200 \sim 200/1$ の範囲内、好ましくは $1/100 \sim 100/1$ に調整するのが好ましい。

【0020】なお、カーボンの比率はレーザラマン分析にて測定する。レーザラマン分析では、結晶質カーボンのピークと非晶質カーボンのピークが分離して出現するため、両者のピーク高さの比率から混合比がわかる。ただし、両カーボンの添加量の合計量は、 $200 \sim 5000 \text{ ppm}$ にすることが望ましい。 200 ppm 未満では、黒色とは言えず、明度がN4を超えるものとなり、一方、添加量が 5000 ppm を超えると窒化アルミニウムの焼結性が低下するからである。特に、両カーボンの添加量は、 $200 \sim 2000 \text{ ppm}$ にすることが望ましい。

【0021】本発明において、マトリックスを構成する窒化アルミニウム焼結体中には、焼結助剤を含むことが望ましい。その焼結助剤としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、希土類酸化物を使用することができ、特に CaO 、 Y_2O_3 、 Na_2O 、 Li_2O 、 Rb_2O 、が好適である。含有量としては、 $0.1 \sim 10$ 重量%が望ましい。

【0022】そして、本発明にかかる窒化アルミニウム焼結体は、明度がJIS Z 8721の規定に基づく値でN4以下のものにすることが望ましい。この程度の明度を有するものが輻射熱量、隠蔽性に優れるからである。また、このような焼結体は、サーモビュアにより、正確な表面温度測定が可能となる。

【0023】ここで、明度のNは、理想的な黒の明度を0とし、理想的な白の明度を10とし、これらの黒の明

度と白の明度との間で、その色の明るさの知覚が等歩度となるように各色を10分割し、N0～N10の記号で表示したものである。そして、実際の測定は、N0～N10に対応する色票と比較して行う。この場合の小数点1位は0または5とする。

【0024】本発明の窒化アルミニウム焼結体中には、導電性の金属または導電性セラミックからなる静電チャック用の静電電極が埋設されていてもよい。図5(a)は、静電チャックを模式的に示す縦断面図であり、

(b)は、(a)に示した静電チャックのA-A線断面図である。この静電チャック20では、窒化アルミニウム基板3の内部にチャック正負電極層22、23が埋設され、その電極上にセラミック誘電体膜40が形成されている。また、窒化アルミニウム基板3の内部には、抵抗発熱体11が設けられ、シリコンウエハ9を加熱することができるようにになっている。なお、窒化アルミニウム基板3には、必要に応じて、RF電極が埋設されていてもよい。

【0025】また、(b)に示したように、静電チャック20は、通常、平面視円形状に形成されており、窒化アルミニウム基板21の内部に図5に示した半円弧状部22aと楕歯部22bとからなるチャック正極静電層22と、同じく半円弧状部23aと楕歯部23bとからなるチャック負極静電層23とが、互いに楕歯部22b、23bを交差するように対向して配置されている。

【0026】この静電チャックを使用する場合には、チャック正極静電層22とチャック負極静電層23とにそれぞれ直流電源の+側と-側を接続し、直流電圧を印加する。これにより、この静電チャック上に載置された半導体ウエハが静電的に吸着されることになる。

【0027】図6および図7は、他の静電チャックにおける静電電極を模式的に示した水平断面図であり、図6に示す静電チャック70では、窒化アルミニウム基板71の内部に半円形状のチャック正極静電層72とチャック負極静電層73が形成されており、図7に示す静電チャック80では、窒化アルミニウム基板81の内部に円を4分割した形状のチャック正極静電層82'a、82'bとチャック負極静電層83a、83bが形成されている。また、2枚の正極静電層82a、82bおよび2枚のチャック負極静電層83a、83bは、それぞれ交差するように形成されている。なお、円形等の電極が分割された形態の電極を形成する場合、その分割数は特に限定されず、5分割以上であってもよく、その形状も扇形に限定されない。

【0028】次に、本発明にかかる上記窒化アルミニウム焼結体の製造方法の一例を説明する。

(1) 初めに、非晶質カーボンを製造する。例えば、C、H、Oだけからなる炭化水素、好ましくは糖類(ショ糖やセルロース)を、空气中、300～500℃で焼成することにより、純粋な非晶質カーボンを製造する。一

方、結晶質のカーボンについては、一般的なグラファイトやカーボンブラック等を使用することができる。

【0029】(2) 次に、上記カーボンとマトリックス成分となる窒化アルミニウム粉末とを混合する。混合する粉末の好ましい大きさは、平均粒径で、0.1～5μm程度の小さいものがよい。これは、微細なほど焼結性が向上するからである。なお、カーボンの添加量は焼成時に消失する分を考慮して添加する。また、上記の混合物にはさらに前述の酸化イットリウム(イットリア:Y₂O₃)の如き焼結助剤を添加してもよい。

【0030】上記の(1)、(2)の処理に代え、窒化アルミニウム粉末、バインダー、糖類および溶媒を混合してグリーンシートを作製した後積層し、このグリーンシートの積層体を300～500℃で仮焼成することにより、糖類を非晶質カーボンとしてもよい。また、この場合に、糖類と非晶質カーボンの両方を添加してもよい。なお、溶媒としては、α-テルピネオールや、グリコールなどを用いることができる。

【0031】(3) 次に、得られた粉末混合物を成型型に入れて成形体としたもの、または、上記グリーンシートの積層体(いずれも仮焼成したもの)を、アルゴン窒素などの不活性雰囲気下に、1700～1900℃、80～200kg/cm²の条件で加熱、加圧して焼結する。

【0032】本発明の窒化アルミニウム焼結体は、粉末混合物を成型型に入れる際に、発熱体となる金属板(箔)や金属線等を粉末混合物中に埋没したり、積層するグリーンシートのうちの1枚のグリーンシート上に発熱体となる導体ペースト層を形成することにより、窒化アルミニウム焼結体を基板とするセラミックヒータを製造することができる。また、焼結体を製造した後、その表面(底面)に導体ペースト層を形成し、焼成することによって、底面に発熱体を形成することもできる。

【0033】さらに、このセラミックヒータの製造時には、発熱体の他、静電チャック等の電極の形状となるように、上記成形体の内部に金属板(箔)等を埋設したり、グリーンシート上に導体ペースト層を形成することにより、ホットプレート、静電チャック、ウエハローバ、サセプタなどを製造することができる。

【0034】各種の電極や発熱体を作製するための導体ペーストとしては特に限定されないが、導電性を確保するための金属粒子または導電性セラミックが含有されているほか、樹脂、溶剤、増粘剤などを含むものが好ましい。

【0035】上記金属粒子としては、例えば、貴金属(金、銀、白金、パラジウム)、鉛、タングステン、モリブデン、ニッケルなどが好ましい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの金属は、比較的酸化しにくく、発熱するに十分な抵抗値を有するからである。上記導電性セラミックとしては、例

例えば、タングステン、モリブデンの炭化物などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0036】これら金属粒子または導電性セラミック粒子の粒径は、0.1~100 μ mが好ましい。0.1 μ m未満と微細すぎると、酸化されやすく、一方、100 μ mを超えると、焼結しにくくなり、抵抗値が大きくなるからである。

【0037】上記金属粒子の形状は、球状であっても、リン片状であってもよい。これらの金属粒子を用いる場合、上記球状物と上記リン片状物との混合物であってよい。上記金属粒子がリン片状物、または、球状物とリン片状物との混合物の場合は、金属粒子間の金属酸化物を保持しやすくなり、発熱体と窒化物セラミック等との密着性を確実にし、かつ、抵抗値を大きくすることができると有利である。

【0038】導体ペーストに使用される樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。また、溶剤としては、例えば、イソプロピルアルコールなどが挙げられる。増粘剤としては、セルロースな

【0039】発熱体用の導体ペーストを焼結体の表面に形成する際には、導体ペースト中に金属粒子のほかに金属酸化物を添加し、金属粒子および金属酸化物を焼結させたものとするのが望ましい。このように、金属酸化物を金属粒子とともに焼結させることにより、窒化アルミニウム焼結体と金属粒子とを密着させることができる。

【0040】金属酸化物を混合することにより、窒化アルミニウム焼結体と密着性が改善される理由は明確ではないが、金属粒子表面や窒化アルミニウム焼結体の表面は、わずかに酸化されて酸化膜が形成されており、この酸化膜同士が金属酸化物を介して焼結して一体化し、金属粒子と窒化物セラミックとが密着するのではないかと考えられる。

【0041】上記金属酸化物としては、例えば、酸化鉛、酸化亜鉛、シリカ、酸化ホウ素(B₂O₃)、アルミナ、イットリアおよびチタニアからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0042】これらの酸化物は、発熱体の抵抗値を大きくすることなく、金属粒子と窒化物セラミックとの密着性を改善することができるからである。

【0043】上記酸化鉛、酸化亜鉛、シリカ、酸化ホウ素(B₂O₃)、アルミナ、イットリア、チタニアの割合は、金属酸化物の全量を100重量部とした場合、重量比で、酸化鉛が1~10、シリカが1~30、酸化ホウ素が5~50、酸化亜鉛が20~70、アルミナが1~10、イットリアが1~50、チタニアが1~50であって、その合計が100重量部を超えない範囲で調整されていることが望ましい。これらの範囲で、これらの

酸化物の量を調整することにより、特に窒化アルミニウム焼結体との密着性を改善することができる。

【0044】上記金属酸化物の金属粒子に対する添加量は、0.1重量%以上10重量%未満が好ましい。また、このような構成の導体ペーストを使用して発熱体を形成した際の面積抵抗率は、1~45m Ω /□が好ましい。

【0045】面積抵抗率が45m Ω /□を超えると、印加電圧量に対して発熱量は大きくなりすぎて、表面に発熱体を設けた窒化アルミニウム基板では、その発熱量を制御しにくいからである。なお、金属酸化物の添加量が10重量%以上であると、面積抵抗率が50m Ω /□を超えてしまい、発熱量が大きくなりすぎて温度制御が難しくなり、温度分布の均一性が低下する。

【0046】発熱体が窒化アルミニウム基板の表面に形成される場合には、発熱体の表面部分に、金属被覆層が形成されていることが望ましい。内部の金属焼結体が酸化されて抵抗値が変化するのを防止するためである。形成する金属被覆層の厚さは、0.1~10 μ mが好ましい。

【0047】金属被覆層を形成する際に使用される金属は、非酸化性の金属であれば特に限定されないが、具体的には、例えば、金、銀、パラジウム、白金、ニッケルなどが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、ニッケルが好ましい。なお、発熱体を窒化アルミニウム基板の内部に形成する場合には、発熱体表面が酸化されることがないため、被覆は不要である。

【0048】

【実施例】(実施例1) AlN+Y₂O₃+非晶質カーボン+グラファイト

(1) ショ糖を酸化性気流中(空气中)で500℃に加熱して熱分解させ、非晶質カーボンを得た。

(2) 窒化アルミニウム粉末(トクヤマ社製、平均粒径1.1 μ m)100重量部、酸化イットリウム(Y₂O₃、イットリア、平均粒径0.4 μ m)4重量部、上記(1)の非晶質カーボン0.04重量部、結晶質グラファイト粉末(東洋炭素社製、GR-1200)0.05重量部を混合し、成型型に入れて窒素雰囲気中、1890℃、圧力150kg/cm²の条件で3時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。焼結体中のカーボン量の測定は、焼結体を粉砕し、これを800℃で加熱して発生するCO量を捕集することにより行った。この方法による測定の結果、窒化アルミニウム焼結体中に含まれるカーボンの合計量は800ppmであった。また、明度はN=3.5であった。

【0049】(実施例2) AlN+非晶質カーボン+グラファイト

(1) ショ糖を空气中で500℃に加熱して熱分解させ、非晶質カーボンを得た。

(2) 窒化アルミニウム粉末(トクヤマ社製、平均粒径1.1 μ m)100重量部、上記(1)の非晶質カーボン0.06重量部、結晶質グラファイト粉末(東洋炭素社製、GR-1200)0.03重量部を混合し、成型型に入れて窒素雰囲気中、1890℃、圧力150kg/cm²の条件で3時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。得られた窒化アルミニウム焼結体中のカーボンの合計量は810ppmで、明度はN=3.5であった。

【0050】(実施例3) カーボンの固溶

実施例1の焼結体を常圧窒素雰囲気中、1850℃で1時間加熱してカーボンの一部を窒化アルミニウム相に固溶させた。なお、ホットプレス中は、カーボンの固溶はないと考えられる。また、図11には、実施例1と実施例3の焼結体の強度測定結果を記載している。図11に示したように、カーボンの一部が結晶相に固溶した窒化アルミニウム焼結体(実施例3)は、強度の低下が見られる。そのため、固溶させるよりも非晶質カーボンを利用した方がより有利であると考えられる。

【0051】なお、強度の測定は、インストロン万能試験機(4507型 ロードセル500kgf)、温度が25~1000℃の大気中、クロスヘッド速度0.5mm/分、スパン距離L=30mm、試験片 厚さt=3.06mm、幅w=4.03mmで実施し、以下の数式(1)を用いて3点曲げ強度 σ (kgf/mm²)を算出した。

【0052】

【数1】

$$\sigma = \frac{3PL}{2wt^2} \quad \dots (1)$$

【0053】上記計算式(1)中、Pは、試験片が破壊したときの最大荷重(kgf)であり、Lは、下支点間の距離(30mm)であり、tは、試験片の厚さ(mm)であり、wは、試験片の幅(mm)である。

【0054】(比較例1) AlN+Y₂O₃、窒化アルミニウム粉末(トクヤマ社製、平均粒径1.1 μ m)100重量部、酸化イットリウム(Y₂O₃；平均粒径0.4 μ m)4重量部を混合し、これを成型型に入れて窒素雰囲気中、1890℃、圧力150kg/cm²の条件で3時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。得られた窒化アルミニウム焼結体中のカーボン量は、100ppm以下であり、明度はN=7.0であった。

【0055】(比較例2) AlN+結晶質カーボン この比較例は、特開平9-48668号公報の記載に従い、バインダーとしてフェノール樹脂粉末を使用した。なお、この従来技術において、上記フェノール樹脂、アクリル系バインダーを分解して得られるカーボンは結晶性のものである。

【0056】まず、窒化アルミニウム粉末(トクヤマ社製、平均粒径1.1 μ m)100重量部、フェノール樹脂粉末5重量部を混合し、成型型に入れて窒素雰囲気中、1890℃、圧力150kg/cm²の条件で3時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。得られた窒化アルミニウム焼結体中のカーボン量は800ppmであった。

【0057】(比較例3) AlN+非晶質カーボン (1) ショ糖を空气中で500℃で加熱して熱分解さ

せ、非晶質カーボンを得た。

(2) 窒化アルミニウム粉末(トクヤマ社製、平均粒径1.1 μ m)100重量部、酸化イットリウム(Y₂O₃；平均粒径0.4 μ m)4重量部、上記(1)の非晶質カーボン0.09重量部を混合し、成型型に入れて窒素雰囲気中において1890℃、圧力150kg/cm²の条件で3時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。得られた窒化アルミニウム焼結体中のカーボン量は805ppmで、明度はN=4.0であった。

【0058】図1は、実施例1~3および比較例1~3について、室温~500℃までの体積抵抗率の推移について示したものである。この図1に示すように、比較例2として示す結晶質カーボンのみが入っている焼結体の例では、体積抵抗率が約1/10に低下した。

【0059】図2は、焼結体の熱伝導率の温度依存性を示すものであるが、比較例3として示した非晶質カーボンのみが入っている例は、熱伝導率が40W/m・Kに低下した。また、図3は、実施例1の焼結体のX線回折チャートであり、図10は、比較例3の焼結体のX線回折チャートである。実施例1(図3)では、結晶質のカーボンを使用しているため、結晶質カーボンに由来するピークを観察することができるのに対し、比較例3(図10)では、非晶質のカーボンを使用しているため、窒化アルミニウム結晶以外の物質に由来するピークを観察することができない。

【0060】また、実施例1~3および比較例1~3の焼結体について、ホットプレート上で500℃まで加熱し、表面温度をサーモビュア(日本データム株式会社製 IR162012-0012)、JIS-C-1602(1980)K型熱電対で測定し、両者の温度差を調べた。なお、熱電対で測定した温度とのずれ量が大きいくほど、サーモビュアの温度誤差が大きいくと言える。その結果、実施例1では温度差0.8℃、実施例2では温度差0.9℃、実施例3では温度差1℃、比較例1では温度差23℃、比較例2では温度差0.8℃、比較例3では温度差0.9℃であった。

【0061】上記測定において、体積抵抗率と熱伝導率とは次のように測定した。

(1) 体積抵抗率：焼結体を切削加工することにより、直径10mm、厚さ3mmの形状に切出し、三端子(主電極、対電極、ガード電極)を形成し、直流電圧を加え、

1分間充電した後のデジタルエレクトロメーターに流れる電流(I)を読んで、試料の抵抗(R)を求め、抵抗(R)と試料の寸法から体積抵抗率(ρ)を下記の計算式(2)で計算した。

[0062]

[数2]

$$\rho = \frac{\epsilon}{t} \times R = \frac{S}{t} \times \frac{V}{I} \dots (2)$$

*

$$D_0 = 2r_0 = \frac{D_1 + D_2}{2} = 1.525 \text{ cm} \dots (3)$$

[0065]

[数4]

$$S = \frac{\pi D_0^2}{4} = 1.83 \text{ cm}^2 \dots (4)$$

[0066]なお、上記計算式(3)および(4)において、 r_1 は主電極の半径、 r_2 はガード電極の内径(半径)、 r_3 はガード電極の外径(半径)、 D_1 は主電極の直径、 D_2 はガード電極の内径(直径)、 D_3 はガード電極の外径(直径)であり、本実施例においては、 $2r_1 = D_1 = 1.45 \text{ cm}$ 、 $2r_2 = D_2 = 1.60 \text{ cm}$ 、 $2r_3 = D_3 = 2.00 \text{ cm}$ である。

[0067](2)熱伝導率:

a. 使用機器

リガクレーザーフラッシュ法熱定数測定装置

*

$$C_p = \left[\frac{\Delta Q}{\Delta T} - C_{p,c} \cdot W_{c,c} - C_{p,g} \cdot W_{g,g} \right] \frac{1}{W} \dots (5)$$

[0069]上記計算式(5)において、 ΔQ は、入力エネルギー、 ΔT は、試料の温度上昇の飽和値、 $C_{p,c}$ は、グラッシーカーボンの比熱、 $W_{c,c}$ は、グラッシーカーボンの重量、 $C_{p,g}$ は、シリコングリースの比熱、 $W_{g,g}$ は、シリコングリースの重量、 W は、試料の重量である。

[0070](実施例4) 応用例、ウエハブローバ(図8、図9)

(1)窒化アルミニウム粉末(トクヤマ社製、平均粒径 $1.1 \mu\text{m}$)100重量部、イットリア(平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$)4重量部、ショ糖0.2重量部、グラファイト0.05重量部および1-ブタノールおよびエタノールからなるアルコール53重量部を混合した組成物を、ドクターブレード法を用いて成形することにより厚さ 0.47 mm のグリーンシート30を得た。

(2)このグリーンシート30を 80°C で5時間乾燥した後、パンチングを行い、発熱体と外部端子ピンと接続するためのスルーホール用貫通孔を設けた。

[0071](3)平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ のタングステンカーバイド粒子100重量部、アクリル系バインダ3.0重量部、 α -テルピネオール溶媒3.5重量部、分散剤

*-[0063]上記計算式(2)において、 t は試料の厚さである。また、 S は、下記の計算式(3)および(4)により与えられる。

[0064]

[数3]

※LF/TCM=FA8510B

b. 試験条件

温度・・・常温、 200°C 、 400°C 、 500°C 、 700°C

雰囲気・・・真空

c. 測定方法

・比熱測定における温度検出は、試料表面に銀ペーストで接着した熱電対(プラチネル)により行った。

・常温比熱測定はさらに試料上面に受光板(グラッシーカーボン)をシリコングリースを介して接着した状態でを行い、試料の比熱(C_p)は、下記の計算式(5)により求めた。

[0068]

[数5]

0.3重量部を混合して導電性ペーストAを調製した。また、平均粒子径 $3 \mu\text{m}$ のタングステン粒子100重量部、アクリル系バインダ1.9重量部、 α -テルピネオール溶媒3.7重量部、分散剤0.2重量部を混合して導電性ペーストBを調製した。

[0072](4)グリーンシート30の表面に、上記導電性ペーストAをスクリーン印刷法により印刷し、格子状のガード電極用印刷層50およびグランド電極用印刷層60を形成した。また、外部端子接続用ピンと接続するための上記スルーホール用貫通孔に導電性ペーストBを充填してスルーホール用充填層160、170を形成した。そして、導電性ペーストが印刷されたグリーンシート30および印刷がされていないグリーンシート30'を50枚積層し、 130°C 、 80 kg/cm^2 の圧力で一体化した(図8(a))。

(5)一体化させた積層体を 600°C で5時間脱脂し、その後、 1890°C 、圧力 150 kg/cm^2 の条件で3時間ホットプレスし、厚さ 3 mm の窒化アルミニウム板状体を得た。この板状体を直径 230 mm の円状に切り出して窒化アルミニウム基板3とした(図8(b))。なお、スルーホール16、17の大きさは直

径0.2mm、深さ0.2mmであった。また、ガード電極5、グランド電極6の厚さは10 μ m、ガード電極5の焼結体厚み方向での形成位置は発熱体から1mmのところ、一方、グランド電極6の焼結体厚み方向での形成位置は、チャック面1aから1.2mmであった。

【0073】(6)上記(4)で得た窒化アルミニウム基板3を、ダイヤモンド砥石で研磨した後、マスクを載置し、ガラスビーズのブラスト処理によって、表面に熱電対取付け用凹部(図示せず)およびウエハ吸着用の溝7(幅0.5mm、深さ0.5mm)を形成した(図8(c))。

(7)さらに、溝7を形成したチャック面1aに対向する裏面に導電性ペーストを印刷して発熱体用のペースト層を形成した。この導電性ペーストは、プリント配線板のスルーホール形成に用いられている徳力化学研究所製のソルベストPS603Dを使用した。すなわち、この導電性ペーストは、銀/鉛ペーストであり、酸化鉛、酸化亜鉛、シリカ、酸化ホウ素、アルミナからなる金属酸化物(それぞれの重量比率は、5/55/10/25/5)を銀の量に対して7.5重量%含むものである。なお、この導電性ペースト中の銀としては、平均粒径4.5 μ mのリン片状のものを用いた。

【0074】(8)裏面に導電性ペーストを印刷して発熱体41を形成した窒化アルミニウム基板(ヒータ板)3を780℃で加熱焼成して、導電ペースト中の銀、鉛を焼結させるとともに窒化アルミニウム基板3に焼き付け、発熱体41を形成した(図8(d))。次いで、この窒化アルミニウム基板3を、硫酸ニッケル30g/l、ほう酸30g/l、塩化アンモニウム30g/l、ロッシェル塩60g/lを含む水溶液からなる無電解ニッケルめっき浴中に浸漬して、上記導電性ペーストからなる発熱体41の表面に、さらに厚さ1 μ m、ホウ素の含有量が1重量%以下であるニッケル層410を析出させて発熱体41を肥厚化させ、その後120℃で3時間の熱処理を行った。こうして得られたニッケル層410を含む発熱体41は、厚さが5 μ m、幅2.4mmであり、面積抵抗率が7.7m Ω /□であった。

(9)溝7が形成されたチャック面1aに、スパッタリング法にてTi、Mo、Niの各層を順次積層した。このスパッタリングは、装置として日本真空技術株式会社製のSV-4540を用い、気圧:0.6Pa、温度:100℃、電力:200W、処理時間:30秒~1分の条件で行い、スパッタリングの時間は、スパッタリングする各金属によって調整した。得られた膜は、蛍光X線分析計の画像からTiは0.3 μ m、Moは2 μ m、Niは1 μ mであった。

【0075】(10)上記(9)で得られた窒化アルミニウム基板3を、硫酸ニッケル30g/l、ほう酸30g/l、塩化アンモニウム30g/l、ロッシェル塩60g/lを含む水溶液からなる無電解ニッケルめっき浴

中に浸漬して、チャック面1aに形成されている溝7の表面に、ホウ素の含有量が1重量%以下のニッケル層(厚さ7 μ m)を析出させ、120℃で3時間熱処理した。さらに、上記窒化アルミニウム基板3表面(チャック面側)にシアン化金カリウム2g/l、塩化アンモニウム75g/l、クエン酸ナトリウム50g/l、次亜リン酸ナトリウム10g/lからなる無電解金めっき液に93℃の条件で1分間浸漬して、窒化アルミニウム基板3のチャック面側のニッケルめっき層上に、さらに厚さ1 μ mの金めっき層を積層してチャックトップ導体層2を形成した(図9(e))。

(11)次いで、溝7から裏面に抜ける空気吸引孔8をドリル加工して穿孔し、さらにスルーホール16、17を露出させるための袋孔180を設けた(図9(f))。

この袋孔180にNi-Au合金(Au81.5wt%、Ni18.4wt%、不純物0.1wt%)からなる金ろうを用い、970℃で加熱リフローさせてコパール製の外部端子ピン19、190を接続させた(図9(g))。また、上記発熱体41に半田合金(錫9/鉛1)を介してコパール製の外部端子ピン191を形成した。

(12)温度制御のために、複数の熱電対を上記凹部に埋め込み(図示せず)、ウエハブローバつきヒータとした。

【0076】(1.3)この後、通常は、上記ウエハブローバつきヒータをステンレス鋼製の支持台上にセラミックファイバー(イビデン製、商品名、イビウール)からなる断熱材を介して固定し、その支持台上には冷却ガスの噴射ノズルを設けて該ウエハブローバの温度調整を行うようにする。なお、このウエハブローバつきヒータは、空気吸引孔8からの空気を吸引して、該ヒータ上に載置されるウエハを吸着支持する。なお、このようにして製造したウエハブローバつきヒータは、明度がN=3.5を示し、輻射熱量が多く、しかも、内部のガード電極2やグランド電極3の隠蔽性にも優れる。

【0077】(実施例5)応用例、発熱体および静電チャック用静電電極を内部に有するセラミックヒータ(図5)

(1)窒化アルミニウム粉末(トクヤマ社製、平均粒径1.1 μ m)100重量部、イットリア(平均粒径:0.4 μ m)4重量部、実施例1で得られた非晶質カーボン0.04重量部、結晶質グラファイト粉末0.05重量部、分散剤0.5重量部、ショ糖0.2重量部、グラファイト0.05重量部および1-ブタノールとエタノールとからなるアルコール53重量部を混合したペーストを用い、ドクターブレード法による成形を行って、厚さ0.47mmのグリーンシートを得た。

【0078】(2)次に、このグリーンシートを80℃で5時間乾燥させた後、パンチングにより直径1.8mm、3.0mm、5.0mmの半導体ウエハ支持ピンを

挿入する貫通孔となる部分、外部端子と接続するためのスルーホールとなる部分を設けた。

【0079】(3) 平均粒子径1 μm のタングステンカーバイト粒子100重量部、アクリル系バインダ3.0重量部、 α -テルピネオール溶媒3.5重量部および分散剤0.3重量部を混合して導体ペーストAを調製した。平均粒子径3 μm のタングステン粒子100重量部、アクリル系バインダ1.9重量部、 α -テルピネオール溶媒3.7重量部および分散剤0.2重量部を混合して導体ペーストBを調製した。この導電性ペーストAをグリーンシートにスクリーン印刷で印刷し、導体ペースト層を形成した。印刷パターンは、同心円パターンとした。また、他のグリーンシートに図5に示した形状の静電電極パターンからなる導体ペースト層を形成した。

【0080】さらに、外部端子を接続するためのスルーホール用の貫通孔に導体ペーストBを充填した。上記処理の終わったグリーンシートに、さらに、タングステンペーストを印刷しないグリーンシートを上側(加熱面)に37枚、下側に13枚、130°C、80 kg/cm²の圧力で積層した。

【0081】(4) 次に、得られた積層体を窒素ガス中、600°Cで5時間脱脂し、1890°C、圧力150 kg/cm²で3時間ホットプレスし、厚さ3 mmの窒化アルミニウム板状体を得た。これを230 mmの円板状に切り出し、内部に厚さ6 μm 、幅10 mmの発熱体および静電電極を有する窒化アルミニウム製の板状体とした。この焼結体中の炭素量は、実施例1と同様の測定法で測定した結果、810 ppmであった。

【0082】(5) 次に、(4)で得られた板状体を、ダイヤモンド砥石で研磨した後、マスクを載置し、SiC等によるブラスト処理で表面に熱電対のための有底孔(直径:1.2 mm、深さ:2.0 mm)を設けた。

【0083】(6) さらに、スルーホール用の貫通孔の一部をえぐり取って凹部とし、この凹部にNi-Auからなる金ろうを用い、700°Cで加熱リフローしてコパール製の外部端子を接続させた。なお、外部端子の接続は、タングステンの支持体が3点で支持する構造が望ましい。接続信頼性を確保することができるからである。

【0084】(8) 次に、温度制御のための複数の熱電対を有底孔に埋め込み、静電チャック付きセラミックヒータの製造を完了した。このようにして製造した静電チャック付きヒータは、明度がN=3.5を示し輻射熱量が多く、しかも、内部の抵抗発熱体や静電電極の隠蔽性にも優れる。

【0085】

【発明の効果】以上説明したように、本発明にかかる窒化アルミニウム焼結体は、相互補完的な2種のカーボンを含有することから、電極パターンの隠蔽性およびサーモビュアによる温度測定精度に優れる他、高温での体積抵抗率および熱伝導率にも優れ、かつ明度の低い窒化アルミニウム焼結体となる。従って、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、例えば、ホットプレート、静電チャック、ウエハブローバ、サセプタなどの基板として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例におけるセラミック基板成分と体積抵抗率との関係を示すグラフである。

【図2】実施例および比較例における焼結体の熱伝導率の影響を示すグラフである。

【図3】本発明の焼結体のX線回折チャートである。

【図4】従来の焼結体のX線回折チャートである。

【図5】(a)は、静電チャックを模式的に示す縦断面図であり、(b)は、(a)に示した静電チャックのA-A線断面図である。

【図6】静電チャックに埋設されている静電電極の別の一例を模式的に示す水平断面図である。

【図7】静電チャックに埋設されている静電電極の更に別の一例を模式的に示す水平断面図である。

【図8】窒化アルミニウム焼結体からなるウエハブローバの製造工程の説明図である。

【図9】窒化アルミニウム焼結体からなるウエハブローバの製造工程の説明図である。

【図10】比較例の焼結体のX線回折チャートである。

【図11】実施例および比較例における曲げ強度の温度依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

2 チャックトップ導体層

3 窒化アルミニウム基板

5 ガード電極

6 グランド電極

7 溝

8 空気吸引孔

16、17 スルーホール

19、190、191 外部端子ピン

20、70、80 静電チャック

21、71、81 窒化アルミニウム基板

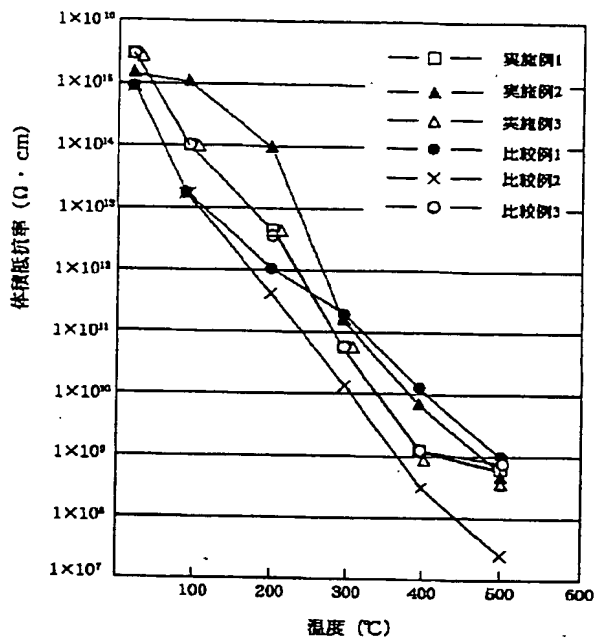
22、72、82a、82b チャック正極静電層

23、73、83a、83b チャック負極静電層

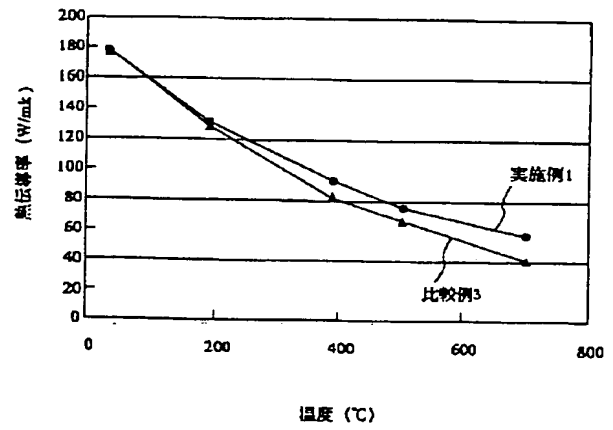
41 発熱体

180 袋孔

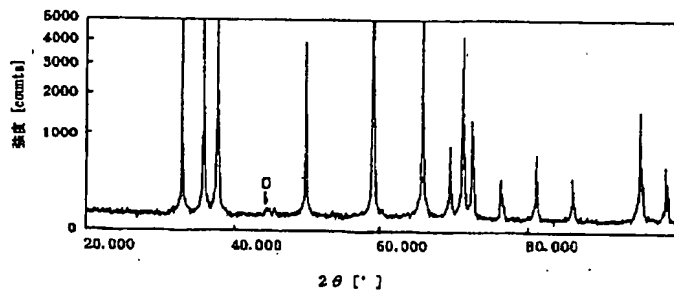
【図1】



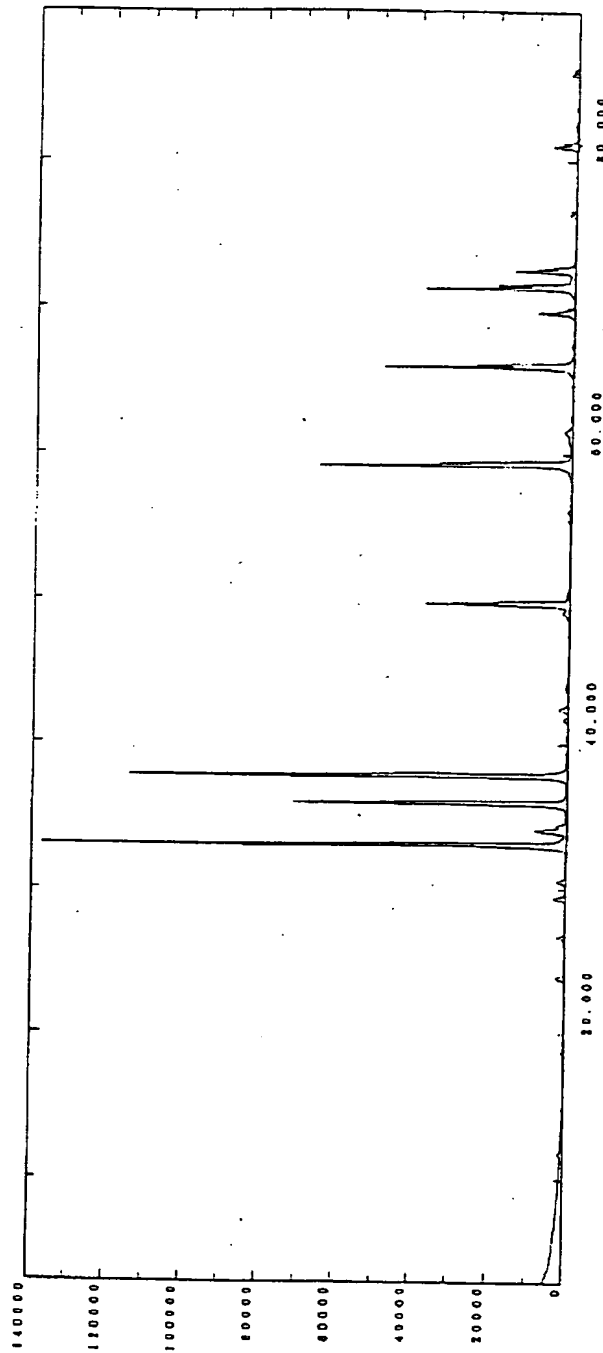
【図2】



【図4】



【図3】

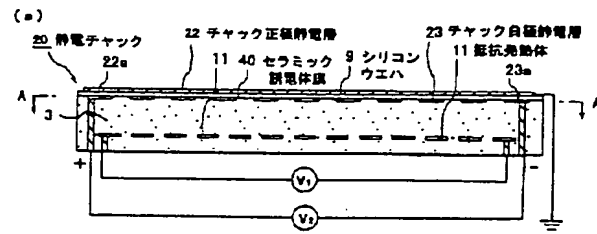


【図3】 概要

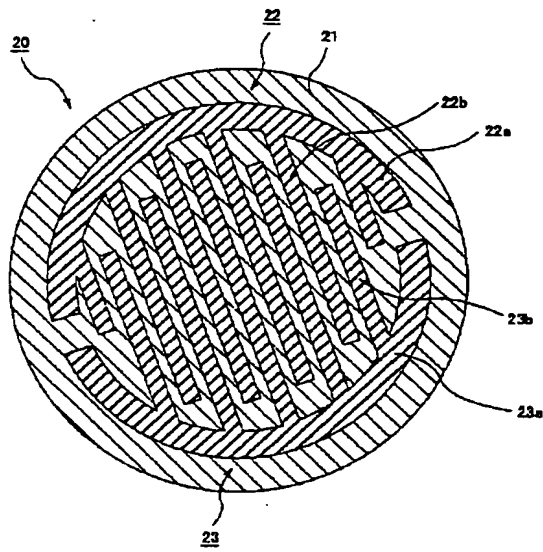
2θ [°]

サンプル名	内	X線	Cu K-ALPHA1 / 50 kV / 300 mA	検出	シンチレーションカウンタ
ファイル	T990603.0340	フィルタ	ニッケル	スキャン速度	2.000 °/min.
測定日	03-Jun-99 16:50	サンプル	標準試料ホルダー	スキャンステップ	0.020 °
測定者	R J N T	インテグレーション	使用しない	走査軸	2θ / θ
		パルス	使用しない	走査範囲	3.000 ~ 90.000 °
		パルス幅	0.3mm	θ offset	0.000 °
		パルス高	0.3mm		

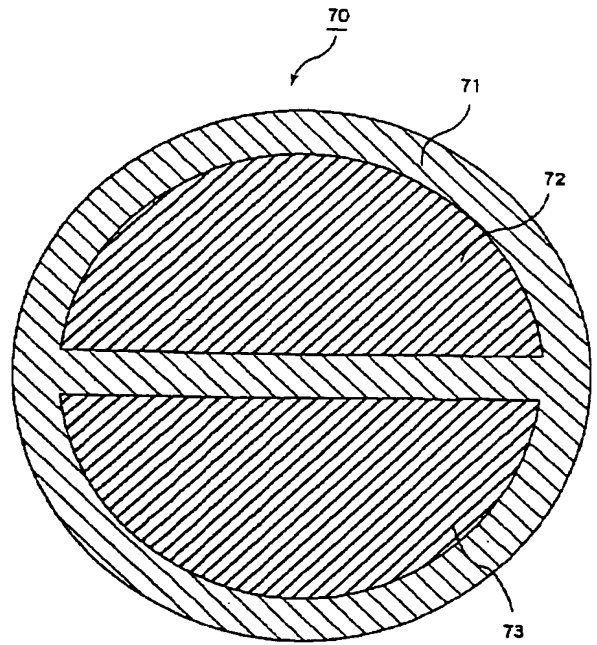
【図5】



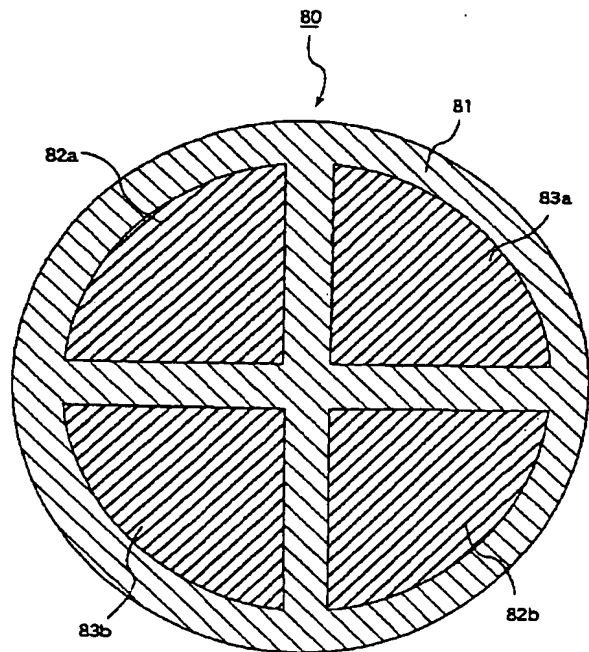
(b)



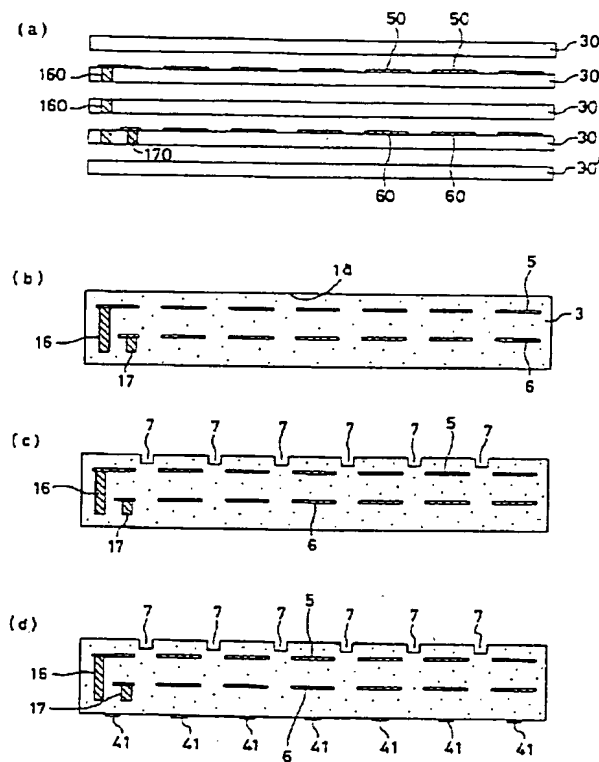
【図6】



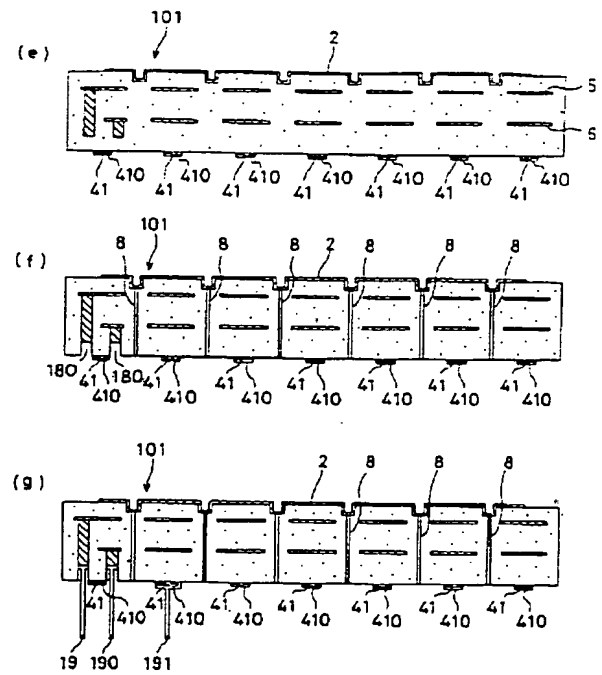
【図7】



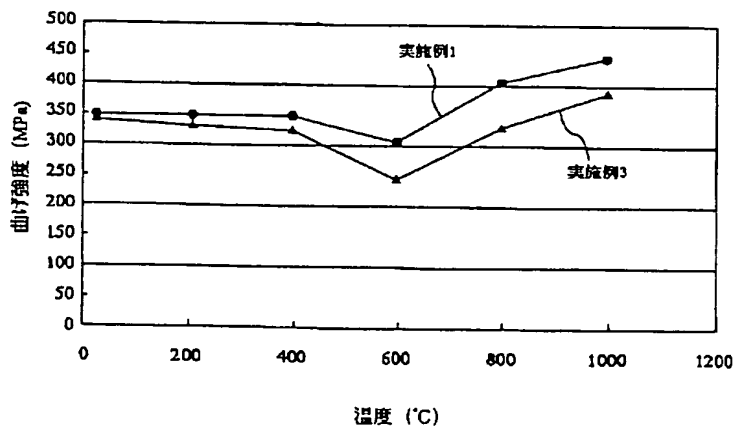
【図8】



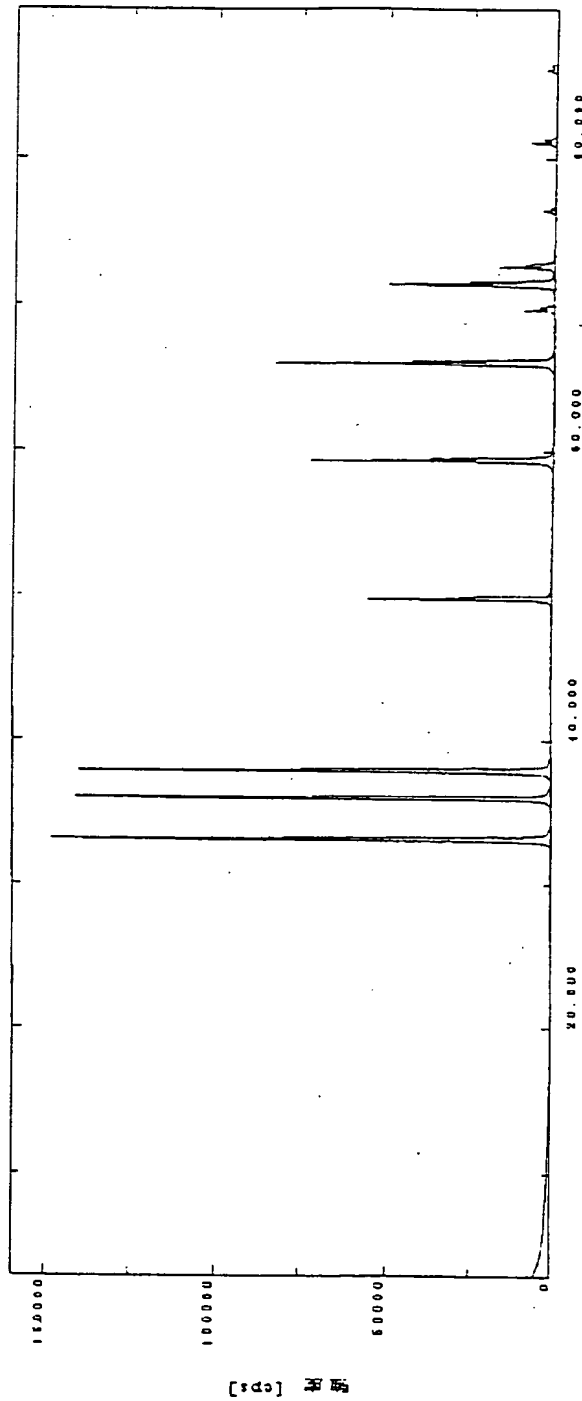
【図9】



【図11】



【図10】



2θ [°]

サンプル名 : 外
 ファイル : 1990803.0339
 コント : 広角測定
 測定日 : 03-Jun-00 16:59
 測定者 : R I N T

X線 : Cu K-ALPHA1 / 50 kV / 300 mA
 コンスタ : R I N T 2000 広角ゴニオメータ
 フィット : 標準材料ホルダー
 フィット : 使用しない
 インテグレーション :
 積分方法 : 全自動モノクロメータ
 発散スリット : "1deg."
 散乱スリット : "1deg."
 受光スリット : "0.3mm"

測定モード : 連続
 スキャンレート : 2.000 °/min.
 スキャンステップ : 0.020 °
 走査軸 : 2θ / θ
 走査範囲 : 3.000 ~ 90.000 °
 ステップ : 0.000

フロントページの続き

F ターム(参考) 3K034 AA02 AA03 AA05 AA06 AA08
AA20 AA34 AA37 BB04 BB06
BB14 BC04 BC17 BC23 CA03
CA14 CA22 CA26 CA34 CA39
DA04 HA01 HA10 JA01 JA02
3K092 PP09 QA05 QB04 QB18 QB19
QB33 QB44 QB45 QB76 QC07
QC25 QC43 QC52 QC62 RF03
RF11 RF17 RF27 UA05 VV15
VV40
4G001 BA01 BA05 BA08 BA09 BA36
BA60 BB01 BB05 BB08 BB09
BB36 BB60 BC42 BD31